



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

196 48 798.6

Anmeldetag:

26. November 1996

Anmelder/Inhaber:

Aventis Research & Technologies GmbH & Co. KG,
65929 Frankfurt/DE

Erstanmelder: Hoechst Aktiengesellschaft,
65929 Frankfurt/DE

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von organisch modifizier-
ten Aerogelen durch Oberflächenmodifikation des
wässrigen Gels (ohne vorherigen Lösungsmittel-
tausch) und anschließender Trocknung

IPC:

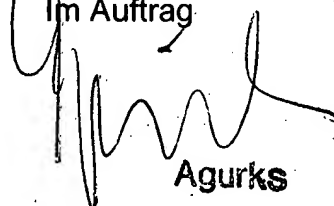
C 01 B, B 01 J, B 01 G

**CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT**

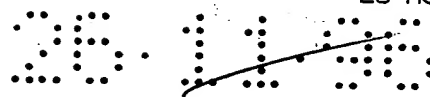
**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 5. September 2005
Deutsches Patent- und Markenamt

**Der Präsident
Im Auftrag**



Agurks



Beschreibung

- 5 Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen durch Oberflächenmodifikation des wäßrigen Gels (ohne vorherigen Lösungsmitteltausch) und anschließender Trocknung

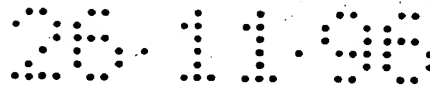
- 10 Die vorliegende Erfindung betrifft neue organisch modifizierte Aerogele, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

- 15 Aerogele, insbesondere solche mit Porositäten über 60 % und Dichten unter $0,6 \text{ g/cm}^3$, weisen eine äußerst geringe thermische Leitfähigkeit auf und finden deshalb Anwendung als Wärmeisulationsmaterial, wie z.B. in der EP-A-0 171 722 beschrieben.

- 20 Aerogele im weiteren Sinn, d.h. im Sinne von "Gel mit Luft als Dispersionsmittel", werden durch Trocknung eines geeigneten Gels hergestellt. Unter den Begriff "Aerogel" in diesem Sinne, fallen Aerogele im engeren Sinne, Xerogele und Kryogele. Dabei wird ein getrocknetes Gel als Aerogel im engeren Sinn bezeichnet, wenn die Flüssigkeit des Gels bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur und ausgehend von Drücken oberhalb des kritischen Druckes entfernt wird. Wird die Flüssigkeit des Gels dagegen unterkritisch, beispielsweise unter Bildung einer Flüssig-Dampf-Grenzphase entfernt, dann bezeichnet man das entstandene Gel
- 25 vielfach auch als Xerogel.

- 30 Bei der Verwendung des Begriffs Aerogele in der vorliegenden Anmeldung handelt es sich um Aerogele im weiteren Sinn, d.h. im Sinn von "Gel mit Luft als Dispersionsmittel".

Darüber hinaus kann man Aerogele entsprechend dem Typ des Gelgerüsts grundsätzlich in anorganische und organische Aerogele unterteilen.



Anorganische Aerogele sind schon seit 1931 bekannt (S.S.Kistler, Nature 1931,127,741). Diese ersten Aerogele wurden aus Wasserglas und einer Säure als Ausgangsmaterialien hergestellt. Dabei wurde das Wasser in den so erhaltenen Naßgelen gegen ein organisches Lösungsmittel ausgetauscht und dieses Lyogel anschließend überkritisch getrocknet. Auf diese Weise wurden hydrophile Aerogele erhalten (US-A-2,093,454).

Bis heute wurden eine ganze Reihe unterschiedlichster anorganischer Aerogele hergestellt. So konnten z. B. SiO_2 -, Al_2O_3 -, TiO_2 -, ZrO_2 -, SnO_2 -, Li_2O -, CeO_2 - und V_2O_5 - Aerogele sowie Mischungen aus diesen hergestellt werden (H.D. Gesser, P.C.Goswami, Chem.Rev.1989, 89, 765ff).

Seit einigen Jahren sind auch organische Aerogele bekannt. In der Literatur findet man z. B. organische Aerogele auf der Basis von Resorcin/Formaldehyd, Melamin/Formaldehyd oder Resorcin/Furfural (R.W. Pekala, J. Mater. Sci. 1989, 24, 3221, US-A-5,508,341, RD 388047, WO 94/22943 und US-A-5,556,892). Darüber hinaus sind auch noch organische Aerogele aus Polyisocyanat (WO 95/03358) und Polyurethanen (US-A-5,484,818) bekannt. Dabei geht man, wie zum Beispiel in der US-A-5,508,341 beschrieben, von Ausgangsmaterialien wie Formaldehyd und Melamin in Wasser gelöst aus, bringt diese durch geeignete Katalysatoren miteinander zur Reaktion, tauscht das Wasser in den Poren des gebildeten Gels gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel aus und trocknet anschließend überkritisch.

Anorganische Aerogele können auf verschiedenen Wegen hergestellt werden.

Zum einen können SiO_2 -Aerogele beispielsweise durch saure Hydrolyse und Kondensation von Tetraethylorthosilikat in Ethanol hergestellt werden. Dabei entsteht ein Gel, das durch überkritische Trocknung unter Erhaltung der Struktur getrocknet werden kann. Auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren sind z.B. aus der EP-A-0 396 076, der WO 92/03378 und der WO 95/06617 bekannt.

20.11.96

3

Eine Alternative zu obiger Trocknung bietet ein Verfahren zur unterkritischen Trocknung von SiO_2 -Gelen, bei dem diese vor der Trocknung mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt werden. Das SiO_2 -Gel kann dabei beispielsweise durch saure Hydrolyse von Tetraalkoxysilanen, bevorzugt

- 5 Tetraethoxysilan (TEOS), in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, bevorzugt Ethanol, durch Umsetzung mit Wasser erhalten werden. Nach Austausch des Lösungsmittels gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden dabei aufgrund ihrer Reaktivität bevorzugt
- 10 Methylchlorsilane ($\text{Me}_{4-n}\text{SiCl}_n$ mit $n = 1$ bis 3) eingesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche mit Methylsilylgruppen modifizierte SiO_2 -Gel kann anschließend aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Damit können Aerogele mit Dichten unter $0,4 \text{ g/cm}^3$ und Porositäten über 60 % erreicht werden. Das auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren wird
- 15 ausführlich in der WO 94/25149 beschrieben.

- Die oben beschriebenen Gele können darüber hinaus vor der Trocknung in der alkoholischen Lösung, die die zur Reaktion notwendige Menge Wasser enthält, mit Tetraalkoxysilanen versetzt und gealtert werden, um die Gelnetzwerkstärke zu
- 20 erhöhen, wie z.B. in der WO 92/20623 offenbart.

- Die bei den oben beschriebenen Verfahren als Ausgangsmaterialien verwendeten Tetraalkoxysilane stellen jedoch einen außerordentlich hohen Kostenfaktor dar.

- 25 Eine nicht unerhebliche Kostensenkung kann durch die Verwendung von Wasserglas als Ausgangsmaterial für die Herstellung von SiO_2 -Aerogelen erreicht werden.

- Dazu kann beispielsweise aus einer wässrigen Wasserglaslösung mit Hilfe eines Ionenaustauscherharzes eine Kieselsäure hergestellt werden, die durch Zugabe
- 30 einer Base zu einem SiO_2 -Gel polykondensiert. Nach Austausch des wässrigen Mediums gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird dann in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel

25 11 96

4

umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden dabei aufgrund ihrer Reaktivität ebenfalls bevorzugt Methylchlorosilane ($\text{Me}_{4-n}\text{SiCl}_n$ mit $n = 1$ bis 3) eingesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche mit Methylsilylgruppen modifizierte SiO_2 -Gel kann anschließend ebenfalls aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Das auf dieser Technik basierende Herstellungsverfahren wird z.B. in der EP-A-0 658 513 offenbart.

Bei der Silylierung mittels chlorhaltiger Silylierungsmittel fallen zwangsläufig in sehr großen Mengen Hydrogenchlorid (HCl) sowie eine Vielzahl damit verbundener Nebenprodukte an, die gegebenenfalls eine sehr aufwendige und kostenintensive Reinigung der silylierten SiO_2 -Gele durch mehrmaliges Waschen mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel erfordern.

In der DE-C-195 02 453 wird die Verwendung eines chlorfreien Silylierungsmittels beschrieben. Dazu wird beispielsweise ein nach den oben beschriebenen Verfahren hergestelltes, silikatisches Lyogel vorgelegt und mit einem chlorfreien Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden dabei vorzugsweise Methylisopropenoxysilane ($\text{Me}_{4-n}\text{Si}(\text{OC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_n$ mit $n = 1$ bis 3) eingesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche mit Methylsilylgruppen modifizierte SiO_2 -Gel kann anschließend ebenfalls aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden.

Durch die Verwendung der chlorfreien Silylierungsmittel wird zwar das Problem der Bildung von HCl gelöst, jedoch stellen die verwendeten, chlorfreien Silylierungsmittel einen sehr hohen Kostenfaktor dar.

In der WO 95/06617 und in der DE-A-195 41 279 werden Verfahren zur Herstellung von Kieselsäure-Aerogelen mit hydrophoben Oberflächengruppen offenbart.

In der WO 95/06617 werden die Kieselsäure-Aerogele durch Umsetzung einer Wasserglaslösung mit einer Säure bei einem pH-Wert von 7,5 bis 11, weitgehende Befreiung des gebildeten Kieselsäurehydrogels von ionischen Bestandteilen durch Waschen mit Wasser oder verdünnten wäßrigen Lösungen anorganischer Basen,

20 11 96

5

wobei der pH-Wert des Hydrogels im Bereich von 7,5 bis 11 gehalten wird, Verdrängung der in dem Hydrogel enthaltenen wäßrigen Phase durch einen Alkohol und anschließende überkritische Trocknung des erhaltenen Alkogels, erhalten.

- 5 In der DE-A-195 41 279 werden ähnlich, wie in der WO 95/06617 beschrieben, Kieselsäure-Aerogele hergestellt und anschließend unterkritisch getrocknet.

Bei beiden Verfahren führt jedoch der Verzicht auf chlorhaltige Silylierungsmittel nur zu einem Aerogel mit über Sauerstoff gebundenen hydrophoben

- 10 Oberflächengruppen. Diese sind in einer wasserhaltigen Atmosphäre recht leicht wieder abspaltbar. Dadurch ist das beschriebene Aerogel nur kurzfristig hydrophob.

Allen aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Darstellung von Aerogelen mit einer Dichte von weniger als $< 300 \text{ kg/m}^3$ ist gemeinsam, daß das

- 15 Wasser vor der Trocknung gegen ein organisches Lösungsmittel oder CO_2 ausgetauscht wird. Bei der überkritischen Trocknung wird zuvor das Wasser aus den Poren des Hydrogels gegen ein organisches Lösungsmittel ausgetauscht, damit das Wasser im überkritischen Zustand nicht das Netzwerk an- oder auflöst. Bei der Herstellung durch unterkritische Trocknung erfolgt vor der notwendigen

- 20 Oberflächenmodifikation ebenfalls ein Austausch des Wassers im Hydrogel gegen ein organisches Lösungsmittel. Dies war nach Ansicht der Fachwelt notwendig, da sich beispielsweise im Falle von Silylierungsmitteln entweder die Silylierungsmittel nicht in Wasser lösen und daher nicht über die Wasserphase, in der sich

- 25 üblicherweise die Gelteilchen befinden, in das Gel eingebracht werden können, oder die Silylierungsmittel in Wasser mit demselben oder mit sich selbst reagieren und damit für die Silylierung des Gels nicht mehr zur Verfügung stehen.

Darüber hinaus ist es möglich, organisch modifizierte Gele ohne abschließende Trocknung zum Aerogel in den unterschiedlichsten Bereichen der Technik, wie z.B.

- 30 in der Chromatographie, in der Kosmetik und im Pharmabereich einzusetzen.

25.11.96

6

Wie bei der Herstellung von Aerogelen war auch bei der Herstellung von organisch modifizierten Naßgelen nach Ansicht der Fachwelt ein Austausch des Wassers in den Poren der Gele gegen ein anderes Lösungsmittel notwendig.

- 5 Der Austausch des Wassers gegen ein anderes Lösungsmittel ist jedoch in jedem Fall sowohl zeit- als auch energie- und kostenintensiv. Desweiteren sind damit hohe sicherheitstechnische Probleme verbunden.

- 10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen bereitzustellen, bei dem ein gängiges Mittel zur Oberflächenmodifikation verwendet, und auf einen Lösungsmittelaustausch des Wassers gegen ein anderes Lösungsmittel verzichtet werden kann.

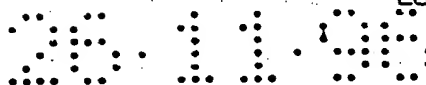
- 15 Diese Aufgabe wird überraschenderweise gelöst, durch ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen, bei dem man

- a) ein Hydrogel vorlegt,
- b) das in Schritt a) erhaltene Hydrogel oberflächenmodifiziert, und
- c) das in Schritt b) erhaltene oberflächenmodifizierte Gel trocknet.

20 Unter einem Hydrogel wird in die vorliegenden Anmeldung ein Gel verstanden, das in mindestens einem Lösungsmittel dispergiert ist, wobei die flüssige Phase mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% und insbesondere mindestens 98 Gew.-% Wasser enthält.

25 In Schritt b) wird das Mittel zur Oberflächenmodifikation, vorzugsweise das Silylierungsmittel direkt als Reaktand angeboten, ohne daß vorher ein Austausch des in den Poren enthaltenden Wassers gegen ein organisches Lösungsmittel bzw. CO_2 stattfindet.

30 Das Netzwerk des Hydrogels kann in jeder beliebigen organischen und/oder anorganischen Grundzusammensetzung vorliegen. Bevorzugt ist eine anorganische Grundzusammensetzung auf der Basis von oxidischen Silicium-, Zinn-, Aluminium-,



7

Gallium-, Indium-, Titan- und Zirkonium-Verbindungen, besonders bevorzugt auf der Basis von oxidischen Silicium-, Aluminium-, Titan- und Zirkoniumverbindungen.

Ganz besonders bevorzugt ist ein silikatisches Hydrogel, das Anteile an Zirkonium-, Aluminium- und/oder Titan-Verbindungen enthalten kann, insbesondere ein rein silikatisches Hydrogel.

Im folgenden werden zwei bevorzugte Ausführungsformen zur Herstellung von Hydrogelen beschrieben, ohne dadurch jedoch die Erfindung einzuschränken.

- 10 In einer ersten bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt a) ein silikatisches Hydrogel vorgelegt, das dadurch hergestellt wird, daß man eine wäßrige Wassergaslösung mit Hilfe eines sauren Ionenaustauscherharzes oder einer Mineralsäure auf einen pH-Wert ≤ 3 bringt, die dabei entstandene Kieselsäure durch Zugabe einer Base zu einem SiO_2 -Gel polykondensiert und das Gel mit Wasser
- 15 gegebenenfalls elektrolytfrei wäscht. Die Polykondensation zum SiO_2 -Gel kann dabei sowohl in einem Schritt als auch mehrstufig erfolgen. Als Wasserglas wird vorzugsweise Natrium- und/oder Kaliumwasserglas verwendet. Als Ionenaustauscherharz wird vorzugsweise ein saures Harz verwendet, wobei insbesondere solche geeignet sind, die Sulfonsäuregruppen enthalten. Falls man
- 20 Mineralsäuren einsetzt, sind insbesondere Salzsäure und Schwefelsäure geeignet. Als Base wird im allgemeinen NH_4OH , NaOH , KOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$ und/oder kolloidale Kieselsäure eingesetzt.

- Das vorzugsweise aus den oben beschriebenen silikatischen
- 25 Ausgangsverbindungen hergestellte Hydrogel kann zusätzlich noch zur Kondensation befähigte Zirkonium-, Aluminium-, Zinn-, und/oder Titan-Verbindungen enthalten.

- Des weiteren können vor und/oder während der Gelherstellung zur Reduktion des
- 30 Strahlungsbeitrages zur Wärmeleitfähigkeit IR-Trübungsmittel, wie z.B. RuO_2 , Titanoxid, Eisenoxide und/oder Zirkonoxid zugesetzt werden.

20 11 96

8

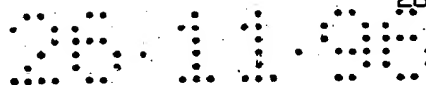
Darüber hinaus können dem Sol zur Erhöhung der mechanischen Stabilität Fasern zugesetzt werden. Als Fasermaterialien können anorganische Fasern, wie z.B. Glasfasern oder Mineralfasern, organische Fasern, wie z.B. Polyesterfasern, Aramidfasern, Nylonfasern oder Fasern pflanzlichen Ursprungs, sowie Gemische derselben verwendet werden. Die Fasern können auch beschichtet sein, z.B. Polyesterfasern, die mit einem Metall wie z.B. Aluminium metallisiert sind.

Die Herstellung des Hydrogels wird im allgemeinen bei einer Temperatur zwischen dem Gefrierpunkt und dem Siedepunkt der Lösung durchgeführt. Dabei kann gegebenenfalls gleichzeitig noch ein Formgebungsschritt, wie z.B. Sprayforming, Extrusion oder Tropfenbildung, durchgeführt werden.

Das erhaltene Hydrogel kann ferner noch einer Alterung unterzogen werden. Diese Alterung kann vor und/oder nach einer oben beschriebenen möglichen Wäsche mit Wasser erfolgen, mit der das Gel im wesentlichen elektrolytfrei gewaschen wird. Die Alterung geschieht im allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 100°C, vorzugsweise bei 40 bis 100°C und insbesondere bei 80 bis 100°C, und zu einem pH-Wert von 4 bis 11, vorzugsweise 5 bis 9, und insbesondere 5 bis 8. Die Zeit dafür beträgt im allgemeinen 1 Sekunde bis 48 Stunden, vorzugsweise 1 Sekunde bis 24 Stunden und insbesondere 1 Sekunde bis 3 Stunden.

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt a) ein silikatisches Hydrogel vorgelegt, das dadurch hergestellt wird, daß man aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe mindestens einer organischen und/oder anorganischen Säure über die Zwischenstufe eines Kieselsäuresols ein SiO_2 -Gel erhält. Als Wasserglaslösung wird dabei im allgemeinen eine 6 bis 25 Gew.-%ige (bezogen auf den SiO_2 -Gehalt) Natrium- und/oder Kaliumwasserglaslösung verwendet. Bevorzugt ist eine 10 bis 25 Gew.-%ige Wasserglaslösung, besonders bevorzugt eine 10 bis 18 Gew.-%ige Wasserglaslösung.

Ferner kann die Wasserglaslösung auch bezogen auf SiO_2 bis zu 90 Gew.-% zur Kondensation befähigte Zirkonium-, Aluminium-, Zinn-, und/oder Titan-Verbindungen enthalten.



9

Als Säuren werden im allgemeinen 1 bis 50 Gew.-%ige Säuren verwendet, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%ige Säuren. Bevorzugte Säuren sind Schwefel-, Phosphor-, Fluß-, Oxal- und Salzsäure. Besonders bevorzugt ist Salzsäure. Es können aber auch Mischungen der entsprechenden Säuren eingesetzt werden.

5 Neben dem eigentlichen Mischen der Wasserglaslösung und der Säure ist es darüber hinaus auch möglich, bereits vor dem eigentlichen Mischen einen Teil der Säure in die Wasserglaslösung und/oder einen Teil der Wasserglaslösung in die Säure zu geben. Auf diese Weise ist es möglich, das Verhältnis der Stoffströme Wasserglaslösung/Säure über einen sehr weiten Bereich zu variieren.

10 Nach dem Mischen der beiden Lösungen wird bevorzugt ein 5 bis 12 Gew.-%iges SiO_2 -Gel erhalten. Besonders bevorzugt ist ein 6 bis 9 Gew.-%iges SiO_2 -Gel.

15 Um eine möglichst gute Durchmischung der Wasserglaslösung und der Säure zu gewährleisten, bevor sich ein SiO_2 -Gel ausbildet, sollten beide Lösungen vorzugsweise unabhängig voneinander eine Temperatur zwischen 0 und 30°C, besonders bevorzugt zwischen 5 und 25°C und insbesondere zwischen 10 und 20°C aufweisen.

20 Die schnelle Durchmischung der beiden Lösungen erfolgt in dem Fachmann bekannten Vorrichtungen, wie z.B. Rührkessel, Mischdüsen und statische Mischer. Bevorzugt sind halbkontinuierliche oder kontinuierliche Verfahren, wie z.B. Mischdüsen.

25 Gegebenenfalls kann bei der Herstellung gleichzeitig ein Formgebungsschritt erfolgen, z.B. durch Sprayforming, Extrusion oder Tropfenbildung.

30 Das erhaltene Hydrogel kann ferner noch einer Alterung unterzogen werden. Dies geschieht im allgemeinen bei 20 bis 100°C, vorzugsweise bei 40 bis 100°C, insbesondere bei 80 bis 100°C und einem pH-Wert von 2,5 bis 11, vorzugsweise 5 bis 8. Die Zeit dafür beträgt im allgemeinen 1 Sekunde bis 12 Stunden, vorzugsweise 1 Sekunde bis 2 Stunden und besonders bevorzugt 1 Sekunde bis 30

25.11.96

10

Minuten.

Das hergestellte Gel wird vorzugsweise mit Wasser gewaschen, besonders bevorzugt solange bis das verwendete Waschwasser elektrolytfrei ist. Falls eine
5 Alterung des Gels durchgeführt wird, kann das Waschen dabei vor, während, und/oder nach der Alterung durchgeführt werden, wobei das Gel in diesem Fall vorzugsweise während oder nach der Alterung gewaschen wird.

Zum Waschen kann ein Teil des Wassers durch organische Lösungsmittel ersetzt werden. Der Wassergehalt sollte jedoch vorzugsweise so hoch sein, daß die Salze
10 in den Poren des Hydrogels nicht auskristallisieren.

Um Natrium- und/oder Kaliumionen weitestgehend zu entfernen, kann das Hydrogel vor, während und/oder nach dem Waschen mit Wasser auch mit einer Mineralsäure gewaschen werden. Bevorzugte Mineralsäuren sind dabei ebenfalls die zur
15 Herstellung des Hydrogels als bevorzugt genannten Mineralsäuren.

Des weiteren können dem Wasserglas, der Säure und/oder dem Sol zur Reduktion des Strahlungsbeitrages zur Wärmeleitfähigkeit IR-Trübungsmittel, wie z.B. Ruß, Titanoxid, Eisenoxide und/oder Zirkonoxid zugesetzt werden.

Darüber hinaus können dem Wasserglas, der Säure und/oder dem Sol zur Erhöhung der mechanischen Stabilität Fasern zugesetzt werden. Als Fasermaterialien können anorganische Fasern, wie z.B. Glasfasern oder Mineralfasern, organische Fasern, wie z.B. Polyesterfasern, Aramidfasern,
25 Nylonfasern oder Fasern pflanzlichen Ursprungs, sowie Gemische derselben verwendet werden. Die Fasern können auch beschichtet sein, z.B. Polyesterfasern, die mit einem Metall wie z.B. Aluminium metallisiert sind.

In Schritt b) wird das aus Schritt a) vorgelegte Hydrogel oberflächenmodifiziert, vorzugsweise oberflächensilyliert. Die Erfindung wird im folgenden anhand der Silylierung ausführlich beschrieben, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.
30

25.11.96

Das Silylierungsmittel kann prinzipiell in jedem Aggregatzustand vorliegen, bevorzugt jedoch in flüssiger Form und/oder als Gas bzw. Dampf.

- Wenn das Silylierungsmittel als Gas und/oder Dampf verwendet wird, liegt die
- 5 Temperatur des wäßrigen Hydrogels vorzugsweise zwischen 20°C und 100°C, besonders bevorzugt zwischen 40 und 100°C und insbesondere zwischen 60 und 100°C. Auch höhere Temperaturen unter Druck sind möglich, damit ein Sieden des Wassers in den Kapillaren des Gels vermieden wird.
- 10 Wird das Silylierungsmittel als Flüssigkeit verwendet, liegt die Temperatur des wäßrigen Hydrogels vorzugsweise zwischen 20°C und 100°C. Auch höhere Temperaturen unter Druck sind möglich, damit ein Sieden des Wassers in den Kapillaren des Gels vermieden wird.
- 15 Wird das Silylierungsmittel als Gas und/oder Dampf verwendet, kann es während der Reaktion in einem Gasstrom oder in einer ruhenden Gasatmosphäre vorliegen.
- Die Temperatur des oder der Silylierungsmittel in der Gasphase kann auch durch Druck oder einen zusätzlichen Gasstrom erhöht werden.
- 20 Das Silylierungsmittel kann aber auch in flüssiger Phase vorliegen. Dabei kann es direkt als flüssige Phase eingesetzt werden und/oder sich durch Kondensation eines eingesetzten Gases auf der Oberfläche des Hydrogels bilden. Dabei kann die Temperatur der flüssigen Phase zwischen 0°C und dem Siedepunkt des/der
- 25 Silylierungsmittel liegen. Gegebenenfalls kann auch unter Druck mit höheren Temperaturen gearbeitet werden.
- 30 Als Silylierungsmittel können Silane der Formeln $R^1_{4-n}SiCl_n$ oder $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$ mit $n = 1$ bis 4, vorzugsweise $n = 1$ bis 3, eingesetzt werden, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, je ein Wasserstoffatom oder ein nicht reaktiver, organischer, linearer, verzweigter, cyclischer, gesättigter oder ungesättigter, aromatischer oder heteroaromatischer Rest, vorzugsweise C_1 - C_{18} -Alkyl oder C_6 - C_{14} -Aryl, besonders bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl,

26.11.96

12

insbesondere Methyl oder Ethyl, bedeuten. Bevorzugt verwendet man Trimethylchlorsilan. Auch Isopropenoxysilane sowie Silazane sind geeignet.

Weiterhin können Disiloxane der Formel I als Silylierungsmittel eingesetzt werden,

5



wobei die Reste R unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, je ein Wasserstoffatom oder ein nicht reaktiver, organischer, linearer, verzweigter, cyclischer, gesättigter oder ungesättigter, aromatischer oder heteroaromatischer Rest, vorzugsweise C₁-C₁₈-Alkyl oder C₆-C₁₄-Aryl, besonders bevorzugt C₁-C₆-Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, bedeuten.

10

15

Bevorzugt wird das lösungsmittelhaltige Gel in Schritt c) mit einem symmetrischen Disiloxan umgesetzt, wobei unter einem symmetrischen Disiloxan ein Disiloxan zu verstehen ist, bei dem beide Si-Atome die gleichen Reste R aufweisen.

Besonders bevorzugt werden Disiloxane eingesetzt, bei denen alle Reste R gleich sind. Insbesondere verwendet man Hexamethyldisiloxan.

20

Darüber hinaus können alle dem Fachmann bekannten Silylierungsmittel eingesetzt werden.

25

Sind die Silylierungsmittel weitgehend oder ganz wasserunlöslich, wie z.B. Hexamethyldisiloxan (HMDSO), so sind sie von der wäßrigen Phase, die durch das Wasser im und aus dem Gel entsteht, leicht abzutrennen. Dies ermöglicht die einfache Rückführung überschüssiger Reagenzien. Dadurch ist es zum Beispiel durch den Einsatz von Konzentrationen im Überschuß möglich, die Silylierungszeiten zu minimieren.

30

Die für die eigentliche Silylierungsreaktion notwendigen Silylierungsmittel können auch aus anderen Substanzen, vorzugsweise anderen Silylierungsmitteln, generiert werden. Dies kann kurz vor und/oder während der Silylierung erfolgen. Darüber

hinaus kann dies auch erst unmittelbar vor und/oder während der Reaktion an der inneren Oberfläche des Hydrogels erfolgen. Unter dem Begriff Silylierungsmittel wird hier auch eine Mischung von Stoffen verstanden, die zur eigentlichen Silylierung notwendig sind oder prinzipiell in einem chemischen Gleichgewicht miteinander stehen. Beispielsweise kann die Mischung eine als Katalysator wirkende Säure oder Base enthalten.

Bevorzugte Säuren hierzu sind Schwefel-, Phosphor-, Fluß-, Oxal-, Essig-, Ameisen- und Salzsäure. Besonders bevorzugt ist Salzsäure und Essigsäure. Ganz besonders bevorzugt ist Salzsäure. Es können aber auch Mischungen der entsprechenden Säuren eingesetzt werden. Als Basen werden im allgemeinen NH_4OH , NaOH , KOH und $\text{Al}(\text{OH})_3$ eingesetzt, bevorzugt ist Natronlauge. Die Säuren oder Basen können vor, während und/oder nach der Zugabe des oder der Silylierungsmittel zugegeben werden. Dabei können die Silylierungsmittel zusammen mit den Säuren oder Basen verdampft werden und/oder in der Gasphase zusammengebracht werden. Es ist aber auch möglich, die Säuren oder Basen im Wasser des Hydrogels zu lösen. Eine Reaktion der Silylierungsmittel mit den Säuren oder Basen vor und/oder während der Verdampfung und/oder in der Gasphase ist ebenfalls möglich.

Darüber hinaus kann die Silylierung gegebenenfalls durch einen Katalysator, beispielsweise eine Säure oder Base, der im wäßrigen Gel vorliegt, beschleunigt werden. Als Säuren oder Basen sind dabei bevorzugt die weiter oben ebenfalls als bevorzugt erwähnten.

Zusätzlich zum Silylierungsmittel kann auch mindestens ein Trägergas bzw. Trägergasstrom verwendet werden. Bevorzugt sind dabei chemisch inerte Gase. Besonders bevorzugt ist Stickstoff und Argon, insbesondere Stickstoff. Die Temperaturen des Trägergases liegen dabei im allgemeinen zwischen 20 und 400°C.

Die Silylierung wird so lange durchgeführt, bis der gewünschte Belegungsgrad der

26.11.96

14

inneren Oberfläche des Hydrogels erreicht ist. Maximal können jedoch nur alle chemisch erreichbaren Oberflächengruppen modifiziert werden.

Durch eine längere Silylierung kann ein vollständiger oder teilweiser Austausch des
5 Wassers in den Poren des Gels gegen das oder die Silylierungsmittel erfolgen. Ferner kann durch die Wahl der Parameter Temperaturen im und um das Gel, Temperatur, Konzentration, Art des oder der Silylierungsmittel und der Strömungsgeschwindigkeit sowie gegebenenfalls der Temperatur und der Strömungsgeschwindigkeit des oder der Trägergase der Grad des Austausches des
10 Wassers in den Poren gegen das oder die Silylierungsmittel sowie der Grad der Trocknung während der Silylierung eingestellt werden.

Wird die Silylierung so durchgeführt, daß ein Teil des Wassers in den Poren des Hydrogels mit dem verwendeten Silylierungsmittel (z.B. Trimethylchlorsilan) zu einer
15 wasserunlöslichen Verbindung (z.B. Hexamethyldisiloxan) reagiert, so wird durch das Molvolumen der gebildeten Verbindung notwendigerweise mindestens ein Teil des Wassers aus den Poren verdrängt. Dies führt während der Silylierung der inneren Oberfläche des Netzwerkes zu einem gleichwertigen, vollständigen oder teilweisen Austausch der Flüssigkeit in den Poren des Hydrogels durch ein
20 wasserunlösliches Medium.

Weiterhin ist ein Trocknen der äußeren Oberfläche der Naßgelpartikel vor der
eigentlichen Silylierung möglich. Dies kann nach allen dem Fachmann bekannten Trocknungsmethoden erfolgen, vorzugsweise bei Temperaturen von -30 bis 200°C,
25 besonders bevorzugt 0 bis 200°C, sowie Drücken vorzugsweise von 0,001 bis 20 bar, besonders bevorzugt 0,01 bis 5 bar, insbesondere 0,1 bis 2 bar, beispielsweise durch Strahlungs-, Konvektions- und/oder Kontakttrocknung. Bevorzugt ist eine Trocknung der äußeren Oberfläche mittels mindestens einem Gas. Dabei sind alle chemisch inerten Gase bevorzugt. Besonders bevorzugt ist Stickstoff und Argon,
30 insbesondere Stickstoff.

Die Trocknung der äußeren Oberfläche der Naßgelpartikel kann darüber hinaus

auch durch Verdrängung des Wassers mittels eines im wesentlichen wasserunlöslichen Silylierungsmittels, wie zum Beispiel Hexamethyldisiloxan (HMDSO), erfolgen.

- 5 Vor Schritt c) kann das silylierte Gel gegebenenfalls noch mit einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel gewaschen werden, bis unumgesetztes Silylierungsmittel im wesentlichen entfernt ist (Restgehalt $\leq 0,1$ Gew.-%) und der Wassergehalt des Gels vorzugsweise <5 Gew.-%, besonders bevorzugt <3 Gew.-% und insbesondere <1 Gew.-% ist. Als Lösungsmittel werden im allgemeinen aliphatische Alkohole,
- 10 Ether, Ester oder Ketone sowie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet. Bevorzugte Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, Pentan, n-Hexan, n-Heptan und Toluol. Besonders bevorzugt ist THF als Lösungsmittel. Man kann aber auch Gemische aus den genannten Lösungsmitteln verwenden.

15

Ferner kann das Gel mit den verwendeten Silylierungsmitteln gewaschen werden. Bevorzugt ist hier Trimethylchlorsilan, Trimethylsiloxan, Hexamethyldisilazan und Hexamethyldisiloxan. Besonders bevorzugt ist Hexamethyldisiloxan. Es können aber auch Gemische der genannten Silylierungsmittel verwendet werden.

20

Grundsätzlich ist es für die anschließende, vorzugsweise unterkritische Trocknung günstig, wenn in den Poren des Gels ganz oder teilweise Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische enthalten sind, die eine niedrige Oberflächenspannung aufweisen. Bevorzugt ist Hexamethyldisiloxan.

25

- In Schritt c) wird das silylierte, und gegebenenfalls gewaschene Gel vorzugsweise unterkritisch getrocknet, vorzugsweise bei Temperaturen von -30 bis 200°C , besonders bevorzugt 0 bis 150°C , sowie Drücken vorzugsweise von $0,001$ bis 20 bar, besonders bevorzugt $0,01$ bis 5 bar, insbesondere $0,1$ bis 2 bar, beispielsweise
- 30 durch Strahlungs-, Konvektions- und/oder Kontakttrocknung. Die Trocknung wird vorzugsweise so lange fortgeführt, bis das Gel einen Lösungsmittel-Restgehalt von weniger als $0,1$ Gew.-% aufweist. Die bei der Trocknung erhaltenen Aerogele sind je nach Modifizierungsgrad ganz oder teilweise hydrophob. Die Hydrophobizität ist

25.11.96

dauerhaft.

Das in Schritt b) erhaltene Gel kann auch überkritisch getrocknet werden. Dies erfordert entsprechend dem jeweiligen Lösungsmittel höhere Temperaturen als
5 200°C und/oder höhere Drücke als 20 bar. Dies ist ohne weiteres möglich, ist aber mit erhöhtem Aufwand verbunden. Die überkritische Trocknung ermöglicht jedoch eine Aerogeldichte von unter 200 kg/m³, vorzugsweise unter 150 kg/m³ und besonders bevorzugt unter 100 kg/m³, bei gleichzeitigem, frei einstellbarem Modifizierungsgrad der inneren Oberfläche.

10 In einer weiteren Ausführungsform kann das Gel je nach Anwendung vor der Silylierung im Schritt b) noch einer Netzwerkverstärkung unterworfen werden. Dies kann dadurch geschehen, das man das erhaltene Gel mit einer Lösung eines zur Kondensation befähigten Orthosilikates der Formel $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$, vorzugsweise ein
15 Alkyl- und/oder Arylorthosilikat, wobei $n = 2$ bis 4 ist und R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoffatome, lineare oder verzweigte C₁-C₆-Alkyl-, Cyclohexyl- oder Phenyl-Reste sind, oder mit einer wäßrigen Kieselsäure-Lösung umgesetzt.

In einer weiteren Ausführungsform kann das Gel nach der formgebenden
20 Polykondensation und/oder jedem nachfolgenden Verfahrensschritt nach dem Fachmann bekannten Techniken, wie z.B. Mahlen, zerkleinert werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Aerogele sind je nach Modifizierungsgrad ganz oder teilweise hydrophob. Die Hydrophobizität ist
25 dauerhaft. Die erhaltenen Aerogele tragen verfahrensbedingt auf ihrer inneren Oberfläche nur Si-R und/oder Si-OH-Gruppen, jedoch keine Si-OR-Gruppen.

Die oben beschriebenen Hydrogele haben verfahrensgemäß auf ihrer inneren Oberfläche Si-OH-Gruppen. Durch die besonders bevorzugte erfindungsgemäße
30 organische Modifizierung mittels Trialkylchlorsilanen und/oder Hexalkyldisiloxanen erfolgt eine vollständige oder teilweise Umsetzung der Si-OH Gruppen auf der inneren Oberfläche zu Si-O-Si(R)₃-Gruppen. Da während des gesamten Verfahrens, im Gegensatz zum Stand der Technik, das Naßgel nicht mit reaktiven

26.11.96

17

Lösungsmitteln wie z.B. Alkoholen (Methanol, Ethanol, Isopropanol, etc.), Ketonen (Aceton, etc.), Ethern (Dimethoxyethan, etc.) oder Tetrahydrofuran in Berührung kommt, ist eine Bildung von Si-OR-Gruppen auf der inneren Oberfläche der Gele nicht möglich.

5

Ferner führt die Gegenwart von organischen Lösungsmitteln während der eigentlichen Silylierung zu einer Anlagerung von organischem Lösungsmittel an die reaktionsfähigen OH-Gruppen des Gels. Dies verhindert eine mögliche vollständige Umsetzung der OH-Gruppen mit dem jeweiligen Silylierungsmittel.

10

Wird, wie in der vorliegenden Erfindung, auf die Verwendung von organischen Lösungsmitteln vollständig verzichtet, können alle für das verwendete Silylierungsmittel räumlich erreichbaren Si-OH Gruppen mit dem Silylierungsmittel reagieren. Dadurch kann ein sehr hoher Belegungsgrad der inneren Oberfläche, der nahe dem theoretisch möglichen Belegungsgrad liegt, erreicht werden.

15

Die erfindungsgemäßen Aerogele finden insbesondere Verwendung als Wärmeisulationsmaterialien.

20

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Naßgelen bereitzustellen, bei dem man ein gängiges Mittel zur Oberflächenmodifikation verwendet, und auf einen Lösungsmittelaustausch des Wassers gegen ein anderes Lösungsmittel verzichtet werden kann.

25

Diese Aufgabe wird überraschenderweise gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Naßgelen, bei dem man

- a) ein Hydrogel vorlegt und
- 30 b) das in Schritt a) erhaltene Hydrogel oberflächenmodifiziert.

Die oben zur Herstellung von Aerogelen beschriebene Trocknung der Gele entfällt bei der Herstellung der entsprechenden Naßgele.

Die hergestellten Naßgele weisen die gleichen Merkmale bezüglich ihrer inneren Oberfläche, ihrer Hydrophobizität und ihrem Belegungsgrad auf wie die getrockneten Aerogele. Unterschiede bestehen lediglich hinsichtlich des in den Poren befindlichen Mediums.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Aerogelen wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben, ohne dadurch beschränkt zu werden.

10 Beispiel 1

2 l einer Natriumwasserglaslösung (SiO_2 -Gehalt 6 Gew.-% und $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ Verhältnis von 1:3,3) werden über eine ummantelte Glaskolonne (Länge = 100 cm, Durchmesser = 8 cm), die mit 4 l eines sauren Ionenaustauscherharzes (Styroldivinylbenzol-Copolymer mit Sulfonsäuregruppen, handelsüblich unter dem Namen [®]Duolite C 20) gefüllt ist, geleitet (ca. 70 ml/min). Die Kolonne wird bei einer Temperatur von etwa 7°C betrieben. Die am unteren Ende der Kolonne ablaufende Kieselsäurelösung hat einen pH-Wert von 2,3. Diese Lösung wird zur Polykondensation mit einer 1,0 molaren NaOH-Lösung auf einen pH von 4,7 gebracht und anschließend 3 Stunden bei 85°C gealtert.

a) Zur Silylierung werden in einem Kolben 1l Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und 100 ml konzentrierte HCl-Lösung zum Sieden erhitzt und mit Hilfe eines heißen Stickstoffstromes (50 l/h, 100°C) in ungefähr 30 Minuten über ein 80°C heißes Naßgel (150 ml) geleitet. Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,13 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 680 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,015 W/mK.

b) Zur Silylierung werden in einem Kolben 1l Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und 100 ml konzentrierte HCl-Lösung zum Sieden erhitzt und das dabei entstehende Gasgemisch über das 80°C heiße Naßgel (150 ml) geleitet.

Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,12 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 670 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,013 W/mK.

5

c) Zur Silylierung werden in einem Kolben 1l Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und 10 ml konzentrierte HCl-Lösung zum Sieden erhitzt und mit Hilfe eines heißen Stickstoffstromes (50 l/h, 100°C) in ungefähr 30 Minuten über das 80°C heiße Naßgel (150 ml) geleitet.

10 Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,16 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 625 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,015 W/mK.

15 d) Zur Silylierung werden in einem Kolben 1l Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und 10 ml konzentrierte HCl-Lösung zum Sieden erhitzt und das dabei entstehende Gasgemisch über das 80°C heiße Naßgel (150 ml) geleitet.

Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine

20 Dichte von 0,135 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 672 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,013 W/mK.

25 e) Zur Silylierung wird in einem Kolben 1l Trimethylchlorsilan (TMCS) zum Sieden erhitzt und mit Hilfe eines heißen Stickstoffstromes (50 l/h, 100°C) in ungefähr 30 Minuten über das 80°C heiße Naßgel (150 ml) geleitet.

Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,11 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 685 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,013 W/mK.

30

f) Zur Silylierung wird in einem Kolben 1l Trimethylchlorsilan (TMCS) zum Sieden erhitzt und das dabei entstehende Gas über das 80°C heiße Naßgel (150 ml) geleitet.

25.11.96

20

Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,115 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 615 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,013 W/mK.

5

g) Zur Silylierung werden in einem Kolben 1l Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und 100 ml konzentrierte Essigsäure zum Sieden erhitzt und mit Hilfe eines heißen Stickstoffstromes (50 l/h, 100°C) in ungefähr 30 Minuten über das 80°C heiße Naßgel (150ml) geleitet.

10 Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,15 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 635 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,014 W/mK.

15 h) Zur Silylierung werden in einem Kolben 1l Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und 100 ml konzentrierte Essigsäure zum Sieden erhitzt und das dabei entstehende Gasgemisch über das 80°C heiße Naßgel (150 ml) geleitet.

Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine

20 Dichte von 0,135 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 673 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,013 W/mK.

25 i) Zur Silylierung werden in einem Kolben 1l Trimethylsiloxan (Me₃SiOH) und 100 ml konzentrierte HCl-Lösung zum Sieden erhitzt und das dabei entstehende Gasgemisch mit Hilfe eines heißen Stickstoffstromes (50 l/h, 100°C) in ungefähr 30 Minuten über das 80°C heiße Naßgel (150 ml) geleitet.

30 Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,13 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 645 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,015 W/mK.

25.11.96

21

Beispiel 2

424 g einer auf 10°C gekühlten 7,5%igen HCl-Lösung wird tropfenweise mit 712 g einer auf 10°C gekühlten Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 13 Gew.-% SiO_2 und einem $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ Verhältnis von 1:3,3) versetzt. Dabei stellt sich ein pH-Wert von 4,7 ein. Das nach einigen Sekunden gebildete Hydrogel wird 30 Minuten bei 85°C gealtert. Anschließend wird es mit 3 l warmem Wasser gewaschen.

- 10 a) Zur Silylierung werden in einem Kolben 1l Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und 100 ml konzentrierte HCl-Lösung zum Sieden erhitzt und mit Hilfe eines heißen Stickstoffstromes (50 l/h, 100°C) in ungefähr 30 Minuten über das 80°C heiße Naßgel (150 ml) geleitet.

- 15 Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,11 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 713 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,012 W/mK.

- 20 b) Zur Silylierung werden in einem Kolben 1l Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und 100 ml konzentrierte HCl-Lösung zum Sieden erhitzt und das dabei entstehende Gasgemisch über das 80°C heiße Naßgel (150 ml) geleitet.

- 25 Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,15 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 715 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,013 W/mK.

Beispiel 3

Die Herstellung des Hydrogels erfolgt wie unter Beispiel 1 beschrieben.

- 30 a) Zur Silylierung werden 100 g Hydrogel mit 105 g Trimethylchlorsilan (140 ml) versetzt. Unter heftiger Gasentwicklung (HCl) bildet sich eine wäßrige Phase (120 ml konzentrierte HCl) unterhalb der HMDSO Phase. Das hydrophobisierte Gel

25.11.96

22

wird aus der HMDSO Phase (106 ml HMDSO) entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,10 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 676 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,011 W/mK.

5

b) Zur Silylierung werden 100 g Hydrogel in 100 ml Hexamethyldisiloxan (HMDSO) suspendiert und mit 52,5 g Trimethylchlorsilan (70 ml) versetzt. Unter heftiger Gasentwicklung (HCl) bildet sich eine wäßrige Phase unterhalb der HMDSO Phase. Das hydrophobisierte Gel wird aus der HMDSO Phase (153 ml HMDSO) entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,12 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 666 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,013 W/mK.

10

15

c) Zur Silylierung werden 100 g Hydrogel in 100 ml Hexamethyldisiloxan (HMDSO) suspendiert und mit 105 g Trimethylchlorsilan (140 ml) versetzt. Unter heftiger Gasentwicklung (HCl) bildet sich eine wäßrige Phase (120 ml konzentrierte HCl) unterhalb der HMDSO Phase. Das hydrophobisierte Gel wird aus der HMDSO Phase (206 ml HMDSO) entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,10 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 676 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,011 W/mK.

20

d) Zur Silylierung werden 100 g Hydrogel in 100 ml Hexamethyldisiloxan (HMDSO) suspendiert und mit 1050 g Trimethylchlorsilan (10 mol) versetzt. Unter heftiger Gasentwicklung (HCl) wird das Gel hydrophobisiert. Das hydrophobisierte Gel wird aus der HMDSO Phase (4,5 mol HMDSO) entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,10 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 676 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,011 W/mK.

25

30

e) Zur Silylierung werden 100 g Hydrogel in 100 ml Hexamethyldisiloxan suspendiert und mit 31,5 g Trimethylchlorsilan (42 ml) 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Unter heftiger Gasentwicklung (HCl) bildet sich eine wäßrige Phase unterhalb der HMDSO Phase. Das hydrophobisierte Gel wird aus der HMDSO

- 5 Phase entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,13 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 680 m²/g. Der λ-Wert liegt bei 0,013 W/mK.

- 10 f) Das Hydrogel wird mit konzentrierter wäßriger HCl-Lösung so lange gewaschen, bis das Wasser in den Poren des Gels eine 10%-ige HCl-Lösung ist.

- 15 Zur Silylierung werden 100 g dieses Hydrogels in 100 ml Hexamethyldisiloxan suspendiert und mit 31,5 g Trimethylchlorsilan (42 ml) unter Rückfluß erhitzt. Unter heftiger Gasentwicklung (HCl) bildet sich eine wäßrige Phase unterhalb der HMDSO Phase. Das hydrophobisierte Gel wird aus der HMDSO Phase entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,11 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 656 m²/g. Der λ-Wert liegt bei 0,011 W/mK.

20

Beispiel 4

- Die Herstellung des Hydrogels erfolgt wie unter Beispiel 1 beschrieben.

- 25 a) Zur Silylierung werden 100 g Hydrogel mit 105 g Trimethylchlorsilan (140 ml) versetzt. Unter heftiger Gasentwicklung (HCl) bildet sich eine wäßrige Phase (120 ml konzentrierte HCl) unterhalb der HMDSO Phase. Das hydrophobisierte Gel wird aus der HMDSO Phase (106 ml HMDSO) entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde.
- 30 Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,10 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 720 m²/g. Der λ-Wert liegt bei 0,011 W/mK.

- b) Zur Silylierung werden 100 g Hydrogel in 100 ml Hexamethyldisiloxan (HMDSO) suspendiert und mit 52,5 g Trimethylchlorsilan (70 ml) versetzt. Unter heftiger Gasentwicklung (HCl) bildet sich eine wäßrige Phase unterhalb der HMDSO Phase. Das hydrophobisierte Gel wird aus der HMDSO Phase (153 ml HMDSO) entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,12 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 726 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,013 W/mK.
- 5 c) Zur Silylierung werden 100 g Hydrogel in 100 ml Hexamethyldisiloxan (HMDSO) suspendiert und mit 105 g Trimethylchlorsilan (140 ml) versetzt. Unter heftiger Gasentwicklung (HCl) bildet sich eine wäßrige Phase (120 ml konzentrierte HCl) unterhalb der HMDSO Phase. Das hydrophobisierte Gel wird aus der HMDSO Phase (206 ml HMDSO) entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,10 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 700 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,011 W/mK.
- 10 d) Zur Silylierung werden 100 g Hydrogel in 100 ml Hexamethyldisiloxan (HMDSO) suspendiert und mit 1050 g Trimethylchlorsilan (10 mol) versetzt. Unter heftiger Gasentwicklung (HCl) wird das Gel hydrophobisiert. Das hydrophobisierte Gel wird aus der HMDSO Phase (4,5 mol HMDSO) entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,10 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 712 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,011 W/mK.
- 15 e) Zur Silylierung werden 100 g Hydrogel in 100 ml Hexamethyldisiloxan suspendiert und mit 31,5 g Trimethylchlorsilan (42 ml) 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Unter heftiger Gasentwicklung (HCl) bildet sich eine wäßrige Phase unterhalb der HMDSO Phase. Das hydrophobisierte Gel wird aus der HMDSO Phase entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente
- 20
- 25
- 30

25.11.96

25

Aerogel hat eine Dichte von $0,13 \text{ g/cm}^3$. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei $714 \text{ m}^2/\text{g}$. Der λ -Wert liegt bei $0,013 \text{ W/mK}$.

- 5 f) Das Hydrogel wird mit konzentrierter wäßriger HCl-Lösung so lange gewaschen, bis das Wasser in den Poren des Gels eine 10%-ige HCl-Lösung ist.
- Zur Silylierung werden 100 g dieses Hydrogels in 100 ml Hexamethyldisiloxan suspendiert und mit 31,5 g Trimethylchlorsilan (42 ml) unter Rückfluß erhitzt. Unter heftiger Gasentwicklung (HCl) bildet sich eine wäßrige Phase unterhalb der HMDSO Phase. Das hydrophobisierte Gel wird aus der HMDSO Phase entnommen und
- 10 getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h , 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von $0,11 \text{ g/cm}^3$. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei $702 \text{ m}^2/\text{g}$. Der λ -Wert liegt bei $0,011 \text{ W/mK}$.
- 15 Die Wärmeleitfähigkeiten wurden mit einer Heizdrahtmethode (s. z. B. O. Nielsson, G. Rüschenpöhler, J. Groß, J. Fricke, High Temperatures - High Pressures, Vol. 21, 267-274 (1989)) gemessen.
- 20 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Naßgelen kann anhand der beschriebenen Ausführungsbeispiele zur Herstellung von Aerogelen näher beschrieben werden, ohne dadurch beschränkt zu werden. Der einzige Unterschied besteht jedoch darin, daß in allen Beispielen die beschriebene Trocknung entfällt.

25.11.96

30

HOE 96/F 319

Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen durch Oberflächenmodifikation des wäßrigen Gels (ohne vorherigen Lösungsmitteltausch) und anschließender Trocknung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen, bei dem man

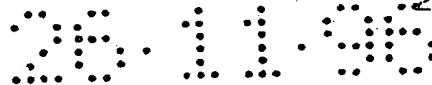
10

- a) ein Hydrogel vorlegt,
- b) das in Schritt a) erhaltene Hydrogel oberflächenmodifiziert, und
- c) das in Schritt b) erhaltene oberflächenmodifizierte Gel trocknet,

15 und ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Naßgelen, desweiteren die Aerogele und die Naßgele an sich, sowie deren Verwendung.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen, bei dem man
- 5
- a) ein Hydrogel vorlegt,
 - b) das in Schritt a) erhaltene Hydrogel oberflächenmodifiziert, und
 - c) das in Schritt b) erhaltene oberflächenmodifizierte Gel trocknet.
- 10 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt a) ein silikatisches Hydrogel vorlegt.
- 15 3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt a) ein silikatisches Hydrogel vorlegt, das dadurch hergestellt wird, daß man eine wäßrige Wasserglaslösung mit Hilfe eines sauren Ionenaustauscherharzes oder einer Mineralsäure auf einen pH-Wert ≤ 3 bringt, die dabei entstandene Kieselsäure durch Zugabe einer Base zu einem SiO_2 -Gel polykondensiert und das Gel mit Wasser gegebenenfalls elektrolytfrei wäscht.
- 20 4. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt a) ein silikatisches Hydrogel vorlegt, das dadurch hergestellt wird, daß man es aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe mindestens einer organischen und/oder anorganischen Säure über die Zwischenstufe eines Kieselsäuresols erhält.
- 25 5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man vor und/oder während der Gelherstellung IR-Trübungsmittel zusetzt.
- 30 6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man vor und/oder während der Gelherstellung Fasern zusetzt.



27

HOE 96/F 319

7. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt a) erhaltene Hydrogel, bevor man es in Schritt b) oberflächenmodifiziert, altern läßt.

5 8. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das Hydrogel in Schritt b) oberflächensilyliert.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Silylierungsmittel in flüssiger Form und/oder als Gas bzw. Dampf verwendet.

10 10. Verfahren gemäß Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Silylierungsmittel mindestens ein Silan der Formeln $R^1_{4-n}SiCl_n$ oder $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$ mit $n = 1$ bis 4 eingesetzt wird, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, je ein Wasserstoffatom oder ein nicht reaktiver, organischer, linearer, verzweigter, cyclischer, gesättigter oder ungesättigter, aromatischer oder heteroaromatischer Rest, bedeuten.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Silylierungsmittel Trimethylchlorsilan eingesetzt wird.

12. Verfahren gemäß Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Silylierungsmittel mindestens ein Disiloxan der Formel I eingesetzt wird,



wobei die Reste unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, je ein Wasserstoffatom oder ein nicht reaktiver, organischer, linearer, verzweigter, cyclischer, gesättigter oder ungesättigter, aromatischer oder heteroaromatischer Rest, bedeuten.

28.11.96

28

HOE 96/F 319

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Silylierungsmittel Hexamethyldisiloxan eingesetzt wird.
- 5 14. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel zur Oberflächenmodifikation kurz vor und/oder während der Oberflächenmodifikation, vorzugsweise mittels einer Säure, generiert wird.
- 10 15. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenmodifikation durch einen Katalysator beschleunigt wird.
- 15 16. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt b) zusätzlich zum Mittel für die Oberflächenmodifikation mindestens ein Trägergas bzw. Trägergasstrom verwendet.
- 20 17. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des Wassers in den Poren des Hydrogels mit dem verwendeten Mittel zur Oberflächenmodifikation zu einer wasserunlöslichen Verbindung reagiert.
- 25 18. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die äußere Oberfläche des Hydrogels vor der Oberflächenmodifikation trocknet.
- 30 19. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das oberflächenmodifizierte Gel vor dem Schritt c) mit einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel wäscht.
20. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das oberflächenmodifizierte Gel vor dem Schritt c) mit einem Silylierungsmittel wäscht.

28.11.96



29

HOE 96/F 319

21. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das oberflächenmodifizierte Gel in Schritt c) unterkritisch trocknet.

5 22. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 2 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt a) erhaltene Gel vor der Silylierung mit einer Lösung eines zur Kondensation befähigten Orthosilikates, der Formel $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$, vorzugsweise einem Alkyl- und/oder Arylorthosilikat, wobei $n = 2$ bis 4 ist und R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoffatome, lineare oder verzweigte C_1 - C_6 -Alkyl-Reste, Cyclohexyl-Reste oder Phenyl-Reste sind, oder mit einer wäßrigen Kieselsäure-Lösung umsetzt.

10
15 23. Aerogele, erhältlich nach einem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß sie frei sind von Si-OR-Gruppen.

24. Verwendung von Aerogelen gemäß Anspruch 23 als Wärmeisulationsmaterial.

20
25 25. Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Naßgelen, bei dem man

- 25 a) ein Hydrogel vorlegt und
b) das in Schritt a) erhaltene Hydrogel oberflächenmodifiziert.

26. Naßgele, erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß sie frei sind von Si-OR-Gruppen.

30 27. Verwendung von Naßgelen gemäß Anspruch 26 in der Chromatographie, in der Kosmetik und im Pharmabereich.



RALPH
MC ELROY TRANSLATION
COMPANY

October 6, 2005

Re: 397-105169

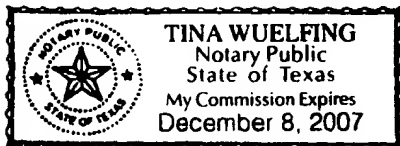
To Whom It May Concern:

This is to certify that a professional translator on our staff who is skilled in the German language translated the enclosed "196 48 798.6" from German into English.

We certify that the attached English translation conforms essentially to the original German language.

Kim Vitray
Operations Manager

Subscribed and sworn to before me this 6th day of October, 2005



Tina Wuelfing
Notary Public

EXCELLENCE WITH A SENSE OF URGENCY®



Priority certification in regard to the filing of a patent application

Job No.: 397-105169

Ref.: HOE96/F319

Translated from German by the McElroy Translation Company

800-531-9977

customerservice@mcelroytranslation.com

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY

Priority certification in regard to the filing of a patent application

Int. Cl.: C 01 B, B 01 J, B 01 D
Filing No.: 196 48 798.6
Filing date: November 26, 1996

PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF ORGANICALLY MODIFIED AEROGELS VIA
SURFACE MODIFICATION OF THE AQUEOUS GEL (WITHOUT PRIOR SOLVENT
EXCHANGE) AND SUBSEQUENT DRYING

Applicant/holder: Aventis Research & Technologies
GmbH & Co. KG,
65929 Frankfurt/Germany

Initial applicant: Hoechst Aktiengesellschaft,
65929 Frankfurt/Germany

The appended documents are a correct and exact reproduction of the original documents
pertaining to this patent application

Munich, September 5, 2005

German Patent and Trademark
Office
on behalf of
The President
[initials]

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 96/F 319 Dr. DK/wa

The present invention pertains to new organically modified aerogels, a process for their
manufacture, and their use.

Aerogels, especially those with porosities greater than 60% and densities less than
 0.6 g/cm^3 , have an extremely low thermal conductivity and they therefore find use as a thermal
insulating material, such as described in, e.g., EP-A-0 171 722.

Aerogels in the wider sense, i.e. in the sense of a "gel with air as the dispersing agent,"
are manufactured by drying a suitable gel. The term "aerogel" in this sense includes aerogels in

the narrower sense, along with xerogels and cryogels. In this regard, a dried gel is designated an aerogel in the narrower sense if the liquid in the gel is removed at temperatures above the critical temperature and one starts at pressures above the critical pressure. If, by contrast, the liquid in the gel is removed subcritically, e.g., with the formation of a liquid/vapor boundary phase, then the gel produced is also frequently termed a xerogel.

Use of the term aerogels in the present patent application pertains to aerogels in the wider sense, i.e. in the sense of a "gel with air as the dispersing agent."

In addition, aerogels can be basically subdivided into inorganic and organic aerogels depending on their type of gel framework.

Inorganic aerogels have been known since 1931 (S.S. Kistler: *Nature*, 1931, 127, 741). These first aerogels were manufactured from water glass and an acid as the starting materials. The water in the wet gels obtained in this way was exchanged for an organic solvent, and this lyogel was then dried supercritically. Hydrophilic aerogels were obtained in this way (US-A-2,093,454).

A whole series of inorganic aerogels of the most widely differing types have been manufactured up to this point in time. Thus, for example, it has been possible to manufacture SiO_2 aerogels, Al_2O_3 aerogels, TiO_2 aerogels, ZrO_2 aerogels, SnO_2 aerogels, Li_2O aerogels, CeO_2 aerogels, and V_2O_5 aerogels as well as mixtures of these (H.D. Gesser and P.C. Goswami: *Chem. Rev.*, 1989, 89, 765 ff).

Organic aerogels have also been known for some years. For example, organic aerogels on the basis of resorcinol/formaldehyde, melamine/formaldehyde, or resorcinol/furfural (R.W. Pekala: *J. Mater. Sci.*, 1989, 24, 3221, US-A-5,508,341, RD 388047, WO 94/22943, and US-A-5,556,892) may be found in the literature. In addition, organic aerogels comprising polyisocyanate (WO 95/03358) and polyurethanes (US-A-5,484,818) are also known. As described in, e.g., US-A-5,508,341, starting materials such as formaldehyde and melamine are dissolved in water and then made to react using suitable catalysts, and the water in the pores of gel that forms is exchanged for a suitable organic solvent, and drying then takes place supercritically.

Inorganic aerogels can be manufactured in various ways.

SiO_2 aerogels, for example, can be manufactured by, e.g., acid hydrolysis and condensation of tetraethyl orthosilicate in ethanol. A gel is formed in this way that can be dried via supercritical drying while maintaining its structure. Manufacturing processes based on this drying technique are known from, e.g., EP-A-0 396 076, WO 92/03378, and WO 95/06617.

An alternative to the above type of drying is offered by a process for the subcritical drying of SiO_2 gels by reacting these gels with a chlorine-containing silylating agent prior to drying. In this case, the SiO_2 gel can be obtained by, for example, acid hydrolysis of tetraalkoxysilanes,

preferably tetraethoxysilane (TEOS), in a suitable organic solvent, preferably ethanol, as a result of their reaction with water. After exchanging the solvent for a suitable organic solvent, the gel obtained is reacted with a chlorine-containing silylating agent in an additional step. Because of their reactivity, methylchlorosilanes ($\text{Me}_{4-n}\text{SiCl}_n$, with $n = 1$ to 3) are preferably used as the silylating agents in this regard. The SiO_2 gel formed in this way and surface-modified by methylsilyl groups can then be air-dried from an organic solvent. In this way, aerogels with densities less than 0.4 g/cm^3 and porosities greater than 60% can be achieved. The manufacturing process based on this drying technique is comprehensively described in WO 94/25149.

Prior to drying in the alcoholic solution, which contains the quantity of water required for the reaction, the gels described above can also be mixed with tetraalkoxysilanes and aged to increase the strength of their gel network as has been disclosed in, e.g., WO 92/20623.

However, tetraalkoxysilanes, used as starting materials for the processes described above, represent an extraordinarily high cost factor.

A significant cost reduction can be achieved by using water glass as the starting material for the manufacture of SiO_2 aerogels.

To do this, silicic acid can be manufactured from, e.g., an aqueous water glass solution with the aid of an ion exchange resin and polycondensed to give an SiO_2 gel by adding a base. After exchanging the aqueous medium for a suitable organic solvent, the gel obtained is then reacted with a chlorine-containing silylating agent in an additional step. Because of their reactivity, methylchlorosilanes ($\text{Me}_{4-n}\text{SiCl}_n$, with $n = 1$ to 3) are also preferably used as the silylating agents in this regard. The SiO_2 gel formed in this way and surface-modified by methylsilyl groups can also then be air-dried from an organic solvent. The manufacturing process based on this drying technique is disclosed in, e.g., EP-A-0 658 513.

During silylation by means of chlorine-containing silylating agents, hydrogen chloride (HCl) is, of course, generated in very large quantities along with a plurality of associated by-products that may necessitate very expensive and cost-intensive purification of the silylated SiO_2 gels by washing many times with a suitable organic solvent.

The use of a chlorine-free silylating agent is described in DE-C-195 02 453. To do this, a silicate-type lyogel, manufactured in accordance with the processes that are described above, is introduced into the reactor and reacted with a chlorine-free silylating agent.

Methylisopropenoxysilanes ($\text{Me}_{4-n}\text{Si}(\text{OC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_n$, with $n = 1$ to 3) are preferably used in this regard as the silylating agents. The SiO_2 gel formed in this way and surface-modified by methylsilyl groups can also then be air-dried from an organic solvent.

The problem of the formation of HCl is solved by using chlorine-free silylating agents; however, the chlorine-free silylating agents used represent a very high cost factor.

Processes for the manufacture of silicic acid aerogels with hydrophobic surface groups are disclosed in WO 95/06617 and in DE-A-195 41 279.

In WO 95/06617, silicic acid aerogels are obtained via the reaction of a water glass solution with an acid at a pH value of 7.5 to 11, followed by extensively freeing the silicic acid hydrogel formed from ionic components by washing with water or dilute aqueous solutions of inorganic bases, whereby the pH value of the hydrogel is maintained in the range of 7.5 to 11, followed by removal of the aqueous phase contained in the hydrogel by means of an alcohol, followed by subsequent supercritical drying of the aerogel obtained.

In DE-A-195 41 279, silicic acid aerogels are manufactured and then dried subcritically in a similar way to that described in WO 95/06617.

In the case of both processes, eliminating the chlorine-containing silylating agents leads merely to an aerogel with hydrophobic surface groups that are linked via oxygen. These are very readily cleaved off again in a water-containing atmosphere. As a result, the aerogel that is described is hydrophobic on a short-term basis only.

All known processes of the prior art for the synthesis of aerogels with a density $< 300 \text{ kg/m}^3$ share the common feature that the water is exchanged for an organic solvent or CO_2 prior to drying. In the case of supercritical drying, the water from the pores of the hydrogel is exchanged beforehand for an organic solvent so that water in the supercritical state does not dissolve or start to dissolve the network. In the case of manufacture by means of subcritical drying, exchange of the water in the hydrogel for an organic solvent also takes place prior to the required surface modification. This was not necessary in the view of the technical experts since, in the case of silylating agents for example, either the silylating agents do not dissolve in water and they therefore cannot be introduced into the gel via the aqueous phase in which gel particles are usually found, or the silylating agents react with it or with themselves in water and are thus no longer available for silylation of the gel.

It is also possible to use organically modified gels, without final drying to give the aerogel, in the most widely differing areas of technology, e.g., in chromatography, cosmetics, and pharmaceuticals.

As in the case of the manufacture of aerogels, exchange of the water in the pores of the gels for another solvent was also necessary in the view of technical experts for the manufacture of organically modified wet gels.

However, the exchange of this water for another solvent is time-intensive, energy-intensive, and cost-intensive in every case. In addition, major technical problems in regard to safety are associated with this.

The problem for the present invention was therefore to provide a process for the manufacture of organically modified aerogels in which use is made of a commonly available

agent for surface modification, and in which exchange of the water for another solvent can be eliminated.

This problem is solved in a surprising manner by a process for the manufacture of organically modified aerogels in which

- a) a hydrogel is introduced into the reactor,
- b) the hydrogel obtained in step a) is surface-modified, and
- c) the surface-modified gel obtained in step b) is dried.

The term hydrogel in the present patent application is to be understood to mean a gel that is dispersed in at least one solvent, whereby the liquid phase contains at least 50 wt% water, and preferably at least 80 wt% water, and especially preferably at least 90 wt% water, and in particular at least 98 wt% water.

In step b), the agent for surface modification, preferably the silylating agent, is offered directly as the reactant without prior exchange of the water contained in the pores for an organic solvent or CO₂.

The network of the hydrogel can be present in any desired organic and/or inorganic base composition. An inorganic base composition based on oxide-type compounds of silicon, tin, aluminum, gallium, indium, titanium, and zirconium is preferred, and is especially preferably based on oxide-type compounds of silicon, aluminum, titanium, and zirconium. A silicate-type hydrogel, which can contain proportions of zirconium compounds, aluminum compounds, and/or titanium compounds, is quite especially preferred, particularly a purely silicate-type hydrogel.

In the following section, two preferred embodiments for the manufacture of hydrogels are described without thereby restricting the invention.

In a first preferred embodiment, a silicate-type hydrogel is introduced into the reactor in step a), whereby manufacture is done by bringing an aqueous water glass solution to a pH value of ≤ 3 with the aid of an acidic ion exchange resin or a mineral acid, whereby the silicic acid produced is polycondensed to give a SiO₂ gel by adding a base, and then the gel is washed with water if it is required that it be free from electrolytes. The polycondensation reaction to give the SiO₂ gel can take place in one step or in several steps.

Use is preferably made of sodium water glass and/or potassium water glass as the water glass. An acidic resin is preferably used as the ion exchange resin, whereby those that contain sulfonic acid groups, in particular, are suitable. If use is made of mineral acids, then hydrochloric acid and sulfuric acid are especially suitable. Use is generally made of NH₄OH, NaOH, KOH, Al(OH)₃, and/or colloidal silica as the base.

The hydrogel, which is preferably manufactured from the silicate-type starting compounds described above, can additionally contain compounds of zirconium, aluminum, tin, and/or titanium that are capable of condensation.

IR opacifiers, e.g., carbon black, titanium oxide, iron oxides, and/or zirconium oxide, can also be used before or during gel manufacture to reduce the contribution of radiation to thermal conductivity.

In addition, fibers can be added to the sol to increase its mechanical stability. Inorganic fibers e.g., glass fibers or mineral fibers, organic fibers e.g., polyester fibers, aramid fibers or nylon fibers, and fibers of plant origin as well as mixtures thereof, can be used as the fiber materials. The fibers can also be coated, e.g., polyester fibers that have been metallized with a metal, e.g., aluminum.

The manufacture of the hydrogel is generally carried out at a temperature that lies between the freezing point and the boiling point of the solution. A shaping step, e.g., spray forming, extrusion, or drop formation, can be carried out at the same time if required in this regard.

The hydrogel obtained can also be subjected to aging. Such aging can take place prior to, and/or after, possible washing with water as described above, whereby the gel is essentially washed free of electrolytes. Aging generally takes place at a temperature in the range of 20 to 100°C, preferably at 40 to 100°C, and in particular 80 to 100°C, and at a pH value of 4 to 11, preferably 5 to 9, and in particular 5 to 8. The time for this generally amounts to 1 sec to 48 h, preferably 1 sec to 24 h, and in particular 1 sec to 3 h.

In a second preferred embodiment, a silicate-type hydrogel is introduced into the reactor in step a), whereby the hydrogel is manufactured by generating an SiO_2 gel from an aqueous water glass solution with the aid of at least one organic and/or inorganic acid via the intermediate of a silicic acid sol. In general, a 6 to 25 wt% solution of sodium water glass and/or potassium water glass (based on the SiO_2 content) is hereby used as the water glass solution. A 10 to 25 wt% aqueous solution of water glass is preferred, and a 10 to 18 wt% solution of water glass is especially preferred.

Based on SiO_2 , moreover, the water glass solution can also contain up to 90 wt% of compounds of zirconium, aluminum, tin, and/or titanium that are capable of undergoing condensation.

As far as the acids are concerned, a quantity comprising 1 to 50 wt% acids is generally used, and preferably 1 to 10 wt% acids. Sulfuric acid, phosphoric acid, hydrofluoric acid, oxalic acid, and hydrochloric acid are the preferred acids. Hydrochloric acid is especially preferred. However, mixtures of the acids in question can also be used.

In addition to the actual mixing of the water glass solution and the acid, it is also possible, prior to the actual mixing procedure, to add part of the acid to the water glass solution and/or to add part of the water glass solution to the acid. In this way, it is possible to vary the ratio of the water glass to the acid streams over a very wide range.

After mixing the two solutions, a 5 to 12 wt% SiO₂ gel is preferably obtained. A 6 to 9 wt% SiO₂ gel is especially preferred.

To ensure optimum mixing of the water glass solution and the acid, both solutions, preferably independently of one another and before an SiO₂ gel has formed, should have a temperature between 0 and 30°C, especially preferably between 5 and 25°C, and in particular between 10 and 20°C.

Fast mixing of the two solutions takes place in devices known to the technical expert skilled in the art, e.g., stirred tanks, mixing nozzles, and static mixers. Semicontinuous or continuous processes are preferred, e.g., those using mixing nozzles.

A shaping step can optionally take place during manufacture, e.g., by means of spray drying, extrusion, or drop formation.

The hydrogel obtained can also be subjected to aging. This generally takes place at 20 to 100°C, preferably 40 to 100°C, and in particular 80 to 100°C, and at a pH value of 2.5 to 11, and preferably 5 to 8. The time for this generally amounts to 1 sec to 12 h, preferably 1 sec to 2 h, and especially preferably 1 sec to 30 min.

The gel manufactured is preferably washed with water, and this especially preferably takes place for a sufficient time that the wash water used is free of electrolytes. If aging of the gel is carried out, then the washing step can take place before, during and/or after aging, whereby the gel is preferably washed during, or after, aging in this case.

Part of the water can be replaced by organic solvents for the purpose of washing. However, the water content should be sufficiently high that salts do not crystallize in the pores of the hydrogel.

To remove sodium ions and/or potassium ions as extensively as possible, the hydrogel can also be washed with a mineral acid before, during, and/or after washing with water. The preferred mineral acids in this regard are the mineral acids that were also designated as being preferable for the manufacture of the hydrogel.

To reduce the contribution of radiation to the thermal conductivity, IR opacifiers, e.g., carbon black, titanium oxide, iron oxides, and/or zirconium oxide, can also be added to the water glass, to the acid, and/or to the sol.

In addition, fibers can be added to the water glass, to the acid, and/or to the sol to increase the mechanical stability. Inorganic fibers e.g., glass fibers or mineral fibers, organic fibers e.g., polyester fibers, aramid fibers, or nylon fibers, and fibers of plant origin, as well as mixtures

thereof, can be used as the fiber materials. The fibers can also be coated, e.g., polyester fibers that have been metallized with a metal, e.g., aluminum.

The hydrogel from step a) that is introduced into the reactor is surface-modified, and preferably surface-silylated, in step b). The invention will be described comprehensively on the basis of silylation in the following section, though without restricting it thereto.

The silylating agent can be present in any physical state, but it is preferably present in liquid form and/or in the form of a gas or vapor.

If the silylating agent is used in the form of a gas and/or vapor, then the temperature of the aqueous hydrogel should preferably lie between 20°C and 100°C, especially preferably between 40 and 100°C, and in particular between 60 and 100°C. Higher temperatures under pressure are also possible to avoid boiling of the water in the capillaries of the gel.

If the silylating agent is used in the form of a liquid, then the temperature of the aqueous gel preferably lies between 20°C and 100°C. Higher temperatures under pressure are also possible to avoid boiling of the water in the capillaries of the gel.

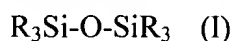
If the silylating agent is used in the form of a gas and/or vapor, then it can be present in the form of a stream of gas or in the form of a static gas atmosphere during the reaction.

The temperature of the silylating agent or silylating agents in the gas phase can also be increased by means of pressure or an additional stream of gas.

However, the silylating agent can also be present in the form of a liquid phase. In this case, it can be used directly in the form of a liquid phase and/or it can form on the surface of the hydrogel via condensation of a gas that is used. The temperature of the liquid phase can hereby lie between 0°C and the boiling point of the silylating agent or silylating agents. If required, the procedure can also be carried out under pressure at higher temperatures.

Use can be made of silanes of formula $R^1_{4-n}SiCl_n$ or $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$, with $n = 1$ to 4 preferably with $n = 1$ to 3 as the silylating agents, in which R^1 and R^2 independently signify a hydrogen atom or a nonreactive, organic, linear or branched, cyclic, saturated or unsaturated, aromatic or heteroaromatic residue, preferably C_1 - C_{18} alkyl or C_6 - C_{14} aryl, especially preferably C_1 - C_6 alkyl, cyclohexyl or phenyl, and especially methyl or ethyl. Use is preferably made of trimethylchlorosilane. Isopropenoxysilanes and silazanes are also suitable.

In addition, use can be made of disiloxanes of formula I as the silylating agent



in which the residues R, independently signify a hydrogen atom or a nonreactive, organic, linear or branched, cyclic, saturated or unsaturated, aromatic or heteroaromatic residue, preferably C_1 - C_{18} alkyl or C_6 - C_{14} aryl, especially preferably C_1 - C_6 alkyl, cyclohexyl or phenyl, and especially methyl or ethyl.

The solvent-containing gel is preferably reacted with a symmetrical disiloxane in step c), whereby the term symmetrical disiloxane is to be understood to mean a disiloxane in which both Si atoms have the same residues R.

Use is especially preferably made of disiloxanes in which all the residues R are identical. Hexamethyldisiloxane is used in particular.

In addition, use can be made of all the silylating agents known to the technical expert skilled in the art.

If the silylating agents are largely or completely insoluble in water, e.g., hexamethyldisiloxane (HMDSO), then they can be separated with ease from the aqueous phase produced inside and outside the gel as a result of the water. This permits the simple recycling of excess reagents. As a result, it is possible to minimize the silylation times, e.g., by using excess concentrations.

The silylating agents necessary for the actual silylation reaction can also be generated from other substances, preferably other silylating agents. This can take place shortly before and/or during silylation. In addition, this can take place on the inner surface of the hydrogel immediately before and/or during the reaction. The term silylating agent is also to be understood here to mean a mixture of substances necessary for the actual silylation reaction or that are essentially in chemical equilibrium with one another. For example, the mixture can contain an acid or base that acts as a catalyst.

Preferred acids for this purpose are sulfuric acid, phosphoric acid, hydrofluoric acid, oxalic acid, acetic acid, formic acid, and hydrochloric acid. Hydrochloric acid and acetic acid are especially preferred. Hydrochloric acid is quite especially preferred. However, mixtures of the acids in question can also be used. In general, use is made of NH_4OH , NaOH , KOH , and $\text{Al}(\text{OH})_3$ as the bases; caustic soda is preferred. The acids or bases can be added before, during, and/or after the addition of the silylating agent or silylating agents. In this regard, the silylating agents can be evaporated together with the acids or bases, and/or they can be brought together in the gas phase. However, it is also possible to dissolve the acids or bases in the water of the hydrogel. Reaction of the silylating agents with the acids or bases before and/or during evaporation and/or in the gas phase is also possible.

In addition, the process of silylation can be accelerated, if required, by means of a catalyst, e.g., an acid or base that is present in the aqueous gel. The acids and bases mentioned as being preferred above are preferred as the acids or bases in this regard.

In addition to the silylating agent, use can also be made of at least one carrier gas or carrier gas stream. Chemically inert gases are preferred in this regard. Nitrogen and argon are especially preferred, especially nitrogen. The temperature of the carrier gas is generally between 20 and 400°C.

The silylation reaction is carried out for a sufficient time that the desired degree of occupancy of the inner surface of the hydrogel has been achieved. As a maximum, however, all the chemically reachable surface groups are modified.

Complete or partial exchange of the water in the pores of the gel for the silylating agent or silylating agents can take place as a result of prolonged silylation. Furthermore, the degree of exchange of the water in the pores for the silylating agent or agents and the degree of drying can be adjusted during silylation via appropriate selection of the following parameters: the temperatures in and around the gel, the temperature, concentration, and nature of the silylating agent or agents, the flow rate and optionally the temperature of, and the flow rate of, the carrier gas or carrier gases.

If silylation is carried out in such a way that part of the water in the pores of the hydrogel is reacted with the silylating agent that is used (e.g. trimethylchlorosilane) to give a water-insoluble compound (e.g. hexamethyldisiloxane), then part of the water will, of necessity, be expelled from the pores as a consequence of the molar volume of the compound that is formed. During the silylation of the inner surface of the network, this leads to an equivalent, complete, or partial exchange of the liquid in the pores of the hydrogel by a water-insoluble medium.

In addition, drying of the outer surface of the wet particles is possible prior to the actual silylation reaction. This can take place using any drying method known to the technical expert skilled in the art, preferably at temperatures of -30 to 200°C, and especially preferably 0 to 200°C, and pressures of preferably 0.001 to 20 bar, especially preferably 0.01 to 5 bar, and in particular 0.1 to 2 bar, e.g., by means of radiation drying, convection drying, and/or contact drying. Drying of the outer surface by means of at least one gas is preferred. All chemically inert gases are preferred in this regard. Nitrogen and argon are especially preferred, particularly nitrogen.

The drying of the outer surface of the wet particles can also take place by expelling the water by means of an essentially water-insoluble silylating agent e.g., hexamethyldisiloxane (HMDSO).

Prior to step c), the silylated gel can also be washed, if required, with a protic or aprotic solvent until the unreacted silylating agent has essentially been removed (residual concentration ≤ 0.1 wt%), and the water content of the gel is preferably < 5 wt%, and especially preferably < 3 wt%, and in particular < 1 wt%. In general, aliphatic alcohols, ethers, esters, or ketones, and aliphatic or aromatic hydrocarbons are used as solvents. Preferred solvents are methanol, ethanol, acetone, tetrahydrofuran, ethyl acetate, dioxane, pentane, n-hexane, n-heptane, and toluene. THF is especially preferred as the solvent. However, use can also be made of mixtures of the designated solvents.

Moreover, the gel can be washed with the silylating agents used. Trimethylchlorosilane, trimethylsiloxane, hexamethyldisilazane, and hexamethyldisiloxane are preferred here. Hexamethyldisiloxane is especially preferred. However, use can also be made of mixtures of the designated silylating agents.

Basically, it is favorable for the subsequent and preferably subcritical drying process if solvents or solvent mixtures are contained, either wholly or in part, in the pores of the gel, whereby these solvents or solvent mixtures have a low surface tension. Hexamethyldisiloxane is preferred.

In step c), the silylated and optionally washed gel is preferably dried subcritically, preferably at temperatures of -30 to 200°C, and especially preferably 0 to 150°C, and pressures of preferably 0.001 to 20 bar, especially preferably 0.01 to 5 bar, and in particular 0.1 to 2 bar, e.g., by means of radiation drying, convection drying, and/or contact drying. Drying is preferably continued for a sufficient time that the gel has a residual solvent content of less than 0.1 wt%. The aerogels that are obtained during drying are wholly or in part hydrophobic depending on the degree of modification. Their hydrophobicity is permanent.

The gel obtained in step b) can also be dried supercritically. Depending on the solvent in question, this requires temperatures higher than 200°C, and/or pressures higher than 20 bar. This is possible in a problem-free manner, but it is associated with increased costs. However, supercritical drying permits an aerogel density less than 200 kg/m³, preferably less than 150 kg/m³, and especially preferably less than 100 kg/m³ together with a simultaneously freely adjustable degree of modification of the inner surface.

Depending on the type of application, the gel in a further embodiment can be subjected to network strengthening prior to silylation in step b). This can take place by reacting the gel obtained with a solution of an orthosilicate of formula $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$, preferably an alkyl orthosilicate and/or an aryl orthosilicate, whereby $n = 2$ to 4 and R^1 and R^2 , independently of one another, are hydrogen atoms, linear or branched C₁-C₆ alkyl residues, cyclohexyl residues or phenyl residues, or with an aqueous silicic acid solution.

In a further embodiment, the gel can be reduced in particle size following polycondensation, which provides shape, and/or following any subsequent step in the process, using techniques known to the technical expert skilled in the art, e.g., grinding.

The aerogels manufactured by the process in accordance with the invention are either wholly or in part hydrophobic depending on their degree of modification. This hydrophobicity is permanent. As a consequence of the process, the aerogels obtained carry only Si-R groups and/or Si-OH groups on their inner surface, but no Si-OR groups.

In accordance with the process, the hydrogels described above have Si-OH groups on their inner surface. As a result of the especially preferred organic modification in accordance

with the invention, i.e. by means of trialkylchlorosilanes and/or hexaalkyldisiloxanes, complete or partial reaction of the Si-OH groups takes place on the inner surface to give Si-O-Si(R)₃ groups. Since the wet gel does not come into contact with reactive solvents, e.g., alcohols (methanol, ethanol, isopropanol, etc.), ketones (acetone, etc.), ethers (dimethoxyethane, etc.), or tetrahydrofuran during the entire process, whereby this is in contrast to the prior art, the formation of Si-OR groups on the inner surface of the gels is not possible.

Furthermore, the presence of organic solvents during the actual silylation reaction leads to the accumulation of organic solvent at the reactive OH groups of the gel. This prevents any possibly complete reaction of the OH groups with the silylating agent in question.

If, as in the present invention, the use of organic solvents is entirely eliminated, then all the Si-OH groups which are sterically accessible by the silylating agent react with the silylating agent. As a result of this, a very high degree of occupancy of the inner surface can be achieved that lies close to the theoretical possible degree of occupancy.

The aerogels in accordance with the invention find use, in particular, as thermal insulating materials.

An additional problem for the present invention was to provide a process for the manufacture of organically modified wet gels, whereby use is made of a commonly available agent for surface modification, and whereby the exchange of water for another solvent can be eliminated.

Surprisingly, this problem is solved by a process for the manufacture of organically modified wet gels in which

- a) a hydrogel is introduced into the reactor, and
- b) the hydrogel is obtained in step a) undergoes surface modification.

Drying of the gels as described above for the manufacture of aerogels is eliminated for the manufacture of the corresponding wet gels.

The wet gels produced exhibit the same features as the dried aerogels in terms of their inner surface, their hydrophobicity, and their degree of occupancy. Differences exist only in regard to the medium found in the pores.

The process in accordance with the invention for the manufacture of aerogels will be described in more detail less than on the basis of embodiment examples without being restricted as a result.

Example 1

2 L of a solution of sodium water glass (SiO_2 content 6 wt% and with a $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ ratio of 1:3.3) are passed over a jacketed glass column (length = 100 cm, diameter = 8 cm) filled with 4 L of a commercially available acidic ion exchange resin (a styrene/divinylbenzene copolymer with sulfonic acid groups marketed under the name [®]Dualite C 20) (approximately 70 mL/min). The column is operated at a temperature of approximately 7°C. The silicic acid solution discharged from the end of the column has a pH value of 2.3. To carry out polycondensation, this solution is brought to a pH of 4.7 with a 1.0 molar solution of NaOH, and then it is aged for 3 h at 85°C.

a) To carry out silylation, 1 L of hexamethyldisiloxane (HMDSO) and 100 mL of concentrated HCl solution are heated to boiling in a flask, and then passed over the hot wet gel (150 mL) at 80°C with the aid of a hot stream of nitrogen (50 L/h, 100°C) in approximately 30 min.

Drying of the gel then takes place in a hot stream of nitrogen (1500 L/h, 200°C) for 1 h. The transparent aerogel obtained in this way has a density of 0.13 g/cm³. The specific surface area using the BET method is 680 m²/g. The λ value is 0.015 W/mK.

b) To carry out silylation, 1 L of hexamethyldisiloxane (HMDSO) and 100 mL of concentrated HCl solution are heated to boiling in a flask, and the mixture produced is passed over the hot wet gel (150 mL) at 80°C.

Drying of the gel then takes place in a hot stream of nitrogen (1500 L/h, 200°C) for 1 h. The transparent aerogel obtained in this way has a density of 0.12 g/cm³. The specific surface area using the BET method is 670 m²/g. The λ value is 0.013 W/mK.

c) To carry out silylation, 1 L of hexamethyldisiloxane (HMDSO) and 10 mL of concentrated HCl solution are heated to boiling in a flask, and then passed over the hot wet gel (150 mL) at 80°C with the aid of a hot stream of nitrogen (50 L/h, 100°C) in approximately 30 min.

Drying of the gel then takes place in a hot stream of nitrogen (1500 L/h, 200°C) for 1 h. The transparent aerogel obtained in this way has a density of 0.16 g/cm³. The specific surface area using the BET method is 625 m²/g. The λ value is 0.015 W/mK.

d) To carry out silylation, 1 L of hexamethyldisiloxane (HMDSO) and 10 mL of concentrated HCl solution are heated to boiling in a flask, and the gaseous mixture produced is passed over the hot wet gel (150 mL) at 80°C.

Drying of the gel then takes place in a hot stream of nitrogen (1500 L/h, 200°C) for 1 h. The transparent aerogel obtained in this way has a density of 0.135 g/cm³. The specific surface area using the BET method is 672 m²/g. The λ value is 0.013 W/mK.

e) To carry out silylation, 1 L of trimethylchlorosilane (TMCS) is heated to boiling in a flask, and then passed over the hot wet gel (150 mL) at 80°C with the aid of a hot stream of nitrogen (50 L/h, 100°C) in approximately 30 min.

Drying of the gel then takes place in a hot stream of nitrogen (1500 L/h, 200°C) for 1 h. The transparent aerogel obtained in this way has a density of 0.11 g/cm³. The specific surface area using the BET method is 685 m²/g. The λ value is 0.013 W/mK.

f) To carry out silylation, 1 L of trimethylchlorosilane (TMCS) is heated to boiling in a flask, and the gas produced is passed over the hot wet gel (150 mL) at 80°C.

Drying of the gel then takes place in a hot stream of nitrogen (1500 L/h, 200°C) for 1 h. The transparent aerogel obtained in this way has a density of 0.115 g/cm³. The specific surface area using the BET method is 615 m²/g. The λ value is 0.013 W/mK.

g) To carry out silylation, 1 L of hexamethyldisiloxane (HMDSO) and 100 mL of concentrated acetic acid are heated to boiling in a flask, and then passed over the hot wet gel (150 mL) at 80°C with the aid of a hot stream of nitrogen (50 L/h, 100°C) in approximately 30 min.

Drying of the gel then takes place in a hot stream of nitrogen (1500 L/h, 200°C) for 1 h. The transparent aerogel obtained in this way has a density of 0.15 g/cm³. The specific surface area using the BET method is 635 m²/g. The λ value is 0.014 W/mK.

h) To carry out silylation, 1 L of hexamethyldisiloxane (HMDSO) and 100 mL of concentrated acetic acid are heated to boiling in a flask, and the gaseous mixture produced is passed over the hot wet gel (150 mL) at 80°C.

Drying of the gel then takes place in a hot stream of nitrogen (1500 L/h, 200°C) for 1 h. The transparent aerogel obtained in this way has a density of 0.135 g/cm³. The specific surface area using the BET method is 673 m²/g. The λ value is 0.013 W/mK.

i) To carry out silylation, 1 L of trimethylsiloxane (Me₃SiOH) and 100 mL of concentrated HCl solution are heated to boiling in a flask, and the gaseous mixture produced is passed over the hot wet gel (150 mL) at 80°C with the aid of a hot stream of nitrogen (50 L/h, 100°C) in approximately 30 min.

Drying of the gel then takes place in a hot stream of nitrogen (1500 L/h, 200°C) for 1 h. The transparent aerogel obtained in this way has a density of 0.13 g/cm³. The specific surface area using the BET method is 645 m²/g. The λ value is 0.015 W/mK.

Example 2

424 g of a 7.5 wt% HCl solution, cooled to 10°C, is mixed dropwise with 712 g of a solution of sodium water glass (with an SiO₂ content of 13 wt% and a Na₂O:SiO₂ ratio of 1:3.3)

cooled to 10°C. The pH value rises to 4.7. The hydrogel that forms after a few sec is aged for 30 min at 85°C. It is then washed with 3 L of warm water.

a) To carry out silylation, 1 L of hexamethyldisiloxane (HMDSO) and 100 mL of concentrated HCl solution are heated to boiling in a flask, and then passed over the hot wet gel (150 mL) at 80°C with the aid of a hot stream of nitrogen (50 L/h, 100°C) in approximately 30 min.

Drying of the gel then takes place in a hot stream of nitrogen (1500 L/h, 200°C) for 1 h. The transparent aerogel obtained in this way has a density of 0.11 g/cm³. The specific surface area using the BET method is 713 m²/g. The λ value is 0.012 W/mK.

b) To carry out silylation, 1 L of hexamethyldisiloxane (HMDSO) and 100 mL of concentrated HCl solution are heated to boiling in a flask, and the gaseous mixture produced is passed over the hot wet gel (150 mL) at 80°C.

Drying of the gel then takes place in a hot stream of nitrogen (1500 L/h, 200°C) for 1 h. The transparent aerogel obtained in this way has a density of 0.15 g/cm³. The specific surface area using the BET method is 715 m²/g. The λ value is 0.013 W/mK.

Example 3

The manufacture of the hydrogel takes place as described in Example 1.

a) To carry out silylation, 100 g of the hydrogel are mixed with 105 g of trimethylchlorosilane (140 mL). An aqueous phase is formed [illegible] 20 mL of concentrated HCl) beneath the HMDSO phase together with the accompanying vigorous evolution of gas (HCl). The gel, made hydrophobic, is removed from the HMDSO phase (106 mL of HMDSO) and dried. Drying takes place in a hot stream of nitrogen (1500 L/h, 200°C) for 1 h. The transparent aerogel obtained in this way has a density of 0.10 g/cm³. The specific surface area using the BET method is 676 m²/g. The λ value is 0.011 W/mK.

b) To carry out silylation, 100 g of the hydrogel are suspended in 100 mL of hexamethyldisiloxane (HMDSO), and mixed with 52.5 g of trimethylchlorosilane (70 mL). An aqueous phase is formed beneath the HMDSO phase together with the accompanying vigorous evolution of gas (HCl). The gel, made hydrophobic, is removed from the HMDSO phase (153 mL of HMDSO) and dried. Drying takes place in a hot stream of nitrogen (1500 L/h, 200°C) for 1 h. The transparent aerogel obtained in this way has a density of 0.12 g/cm³. The specific surface area using the BET method is 666 m²/g. The λ value is 0.013 W/mK.

c) To carry out silylation, 100 g of the hydrogel are suspended in 100 mL of hexamethyldisiloxane (HMDSO) and mixed with 105 g of trimethylchlorosilane (140 mL). An aqueous phase (120 mL of concentrated HCl) is formed beneath the HMDSO phase together with the accompanying vigorous evolution of gas (HCl). The gel, made hydrophobic, is removed from

the HMDSO phase (206 mL of HMDSO) and dried. Drying takes place in a hot stream of nitrogen (1500 L/h, 200°C) for 1 h. The transparent aerogel obtained in this way has a density of 0.10 g/cm³. The specific surface area using the BET method is 676 m²/g. The λ value is 0.011 W/mK.

d) To carry out silylation, 100 g of the hydrogel are suspended in 100 mL of hexamethyldisiloxane (HMDSO) and mixed with 1050 g of trimethylchlorosilane (10 mol). The gel is made hydrophobic with the accompanying vigorous evolution of gas (HCl). This hydrophobic gel is removed from the HMDSO phase (4.5 mol of HMDSO) and dried. Drying takes place in a hot stream of nitrogen (1500 L/h, 200°C) for 1 h. The transparent aerogel obtained in this way has a density of 0.10 g/cm³. The specific surface area using the BET method is 676 m²/g. The λ value is 0.011 W/mK.

e) To carry out silylation, 100 g of the hydrogel are suspended in 100 mL of hexamethyldisiloxane and heated under reflux with 31.5 g of trimethylchlorosilane (42 mL) for 30 min. An aqueous phase is formed beneath the HMDSO phase together with the accompanying vigorous evolution of gas (HCl). The gel, made hydrophobic, is removed from the HMDSO phase and dried. Drying takes place in a hot stream of nitrogen (1500 L/h, 200°C) for 1 h. The transparent aerogel obtained in this way has a density of 0.13 g/cm³. The specific surface area using the BET method is 680 m²/g. The λ value is 0.013 W/mK.

f) The hydrogel is washed with a concentrated aqueous HCl solution until the water in the pores of the gel is a 10% solution of HCl.

To carry out silylation, 100 g of this hydrogel are suspended in 100 mL of hexamethyldisiloxane and heated under reflux with 31.5 g of trimethylchlorosilane (42 mL). An aqueous phase is formed beneath the HMDSO phase together with the accompanying vigorous evolution of gas (HCl). The gel, made hydrophobic, is removed from the HMDSO phase and dried. Drying takes place in a hot stream of nitrogen (1500 L/h, 200°C) for 1 h. The transparent aerogel obtained in this way has a density of 0.11 g/cm³. The specific surface area using the BET method is 656 m²/g. The λ value is 0.011 W/mK.

Example 4

The manufacture of the hydrogel takes place as described in Example 1.

a) To carry out silylation, 100 g of the hydrogel are mixed with 105 g of trimethylchlorosilane (140 mL). An aqueous phase (120 mL of concentrated HCl) is formed beneath the HMDSO phase together with the accompanying vigorous evolution of gas (HCl). The gel, made hydrophobic, is removed from the HMDSO phase (106 mL of HMDSO) and dried. Drying takes place in a hot stream of nitrogen (1500 L/h, 200°C) for 1 h. The transparent

aerogel obtained in this way has a density of 0.10 g/cm^3 . The specific surface area using the BET method is $720 \text{ m}^2/\text{g}$. The λ value is 0.011 W/mK .

b) To carry out silylation, 100 g of the hydrogel are suspended in 100 mL of hexamethyldisiloxane (HMDSO) and mixed with 52.5 g of trimethylchlorosilane (70 mL). An aqueous phase is formed beneath the HMDSO phase together with the accompanying vigorous evolution of gas (HCl). The gel, made hydrophobic, is removed from the HMDSO phase (153 mL of HMDSO) and dried. Drying takes place in a hot stream of nitrogen (1500 L/h, 200°C) for 1 h. The transparent aerogel obtained in this way has a density of 0.12 g/cm^3 . The specific surface area using the BET method is $726 \text{ m}^2/\text{g}$. The λ value is 0.013 W/mK .

c) To carry out silylation, 100 g of the hydrogel are suspended in 100 mL of hexamethyldisiloxane (HMDSO) and mixed with 105 g of trimethylchlorosilane (140 mL). An aqueous phase (120 mL of concentrated HCl) is formed beneath the HMDSO phase together with the accompanying vigorous evolution of gas (HCl). The gel, made hydrophobic, is removed from the HMDSO phase (206 mL of HMDSO) and dried. Drying takes place in a hot stream of nitrogen (1500 L/h, 200°C) for 1 h. The transparent aerogel obtained in this way has a density of 0.10 g/cm^3 . The specific surface area using the BET method is $700 \text{ m}^2/\text{g}$. The λ value is 0.011 W/mK .

d) To carry out silylation, 100 g of the hydrogel are suspended in 100 mL of hexamethyldisiloxane (HMDSO) and mixed with 1050 g of trimethylchlorosilane (10 mol). The gel is made hydrophobic with the accompanying vigorous evolution of gas (HCl). The gel, made hydrophobic, is removed from the HMDSO phase (4.5 mol of HMDSO) and dried. Drying takes place in a hot stream of nitrogen (1500 L/h, 200°C) for 1 h. The transparent aerogel obtained in this way has a density of 0.10 g/cm^3 . The specific surface area using the BET method is $712 \text{ m}^2/\text{g}$. The λ value is 0.011 W/mK .

e) To carry out silylation, 100 g of the hydrogel are suspended in 100 mL of hexamethyldisiloxane and heated under reflux with 31.5 g of trimethylchlorosilane (42 mL) for 30 min. An aqueous phase is formed beneath the HMDSO phase together with the accompanying vigorous evolution of gas (HCl). The gel, made hydrophobic, is removed from the HMDSO phase and dried. Drying takes place in a hot stream of nitrogen (1500 L/h, 200°C) for 1 h. The transparent aerogel obtained in this way has a density of 0.13 g/cm^3 . The specific surface area using the BET method is $714 \text{ m}^2/\text{g}$. The λ value is 0.013 W/mK .

f) The hydrogel is washed with a concentrated aqueous HCl solution until the water in the pores of the gel is a 10% solution of HCl.

To carry out silylation, 100 g of this hydrogel are suspended in 100 mL of hexamethyldisiloxane and heated under reflux with 31.5 g of trimethylchlorosilane (42 mL). An aqueous phase is formed beneath the HMDSO phase together with the accompanying vigorous

evolution of gas (HCl). The gel, made hydrophobic, is removed from the HMDSO phase and dried. Drying takes place in a hot stream of nitrogen (1500 L/h, 200°C) for 1 h. The transparent aerogel obtained in this way has a density of 0.11 g/cm³. The specific surface area using the BET method is 702 m²/g. The λ value is 0.011 W/mK.

The thermal conductivities were measured using the hot wire method (see, for example, O. Nielsson, G. Rüschenpöhler, J. Groß, and J. Fricke: High Temperatures - High Pressures, Vol. 21, 267-274 (1989)).

The process in accordance with the invention for the manufacture of wet gels can be described in more detail, without thereby restricting it on the basis of the embodiment examples for the manufacture of aerogels. However, the only difference comprises the feature that the drying process is eliminated in all the examples.

Claims

1. Process for the manufacture of organically modified aerogels in which
 - a) a hydrogel is introduced into a reactor,
 - b) the hydrogel obtained in step a) is surface-modified, and
 - c) the surface-modified gel obtained in step b) is dried.
2. Process in accordance with Claim 1, characterized by the feature that a silicate-type hydrogel is introduced into the reactor in step a).
3. Process in accordance with Claim 2, characterized by the feature that a silicate-type hydrogel is introduced into the reactor in step a), where manufacture is done by bringing an aqueous water glass solution to a pH value of ≤ 3 with the aid of an acidic ion exchange resin or a mineral acid, and the silicic acid produced is polycondensed to give an SiO₂ gel by adding a base, and the gel is washed with water so that it is free of electrolytes.
4. Process in accordance with Claim 2, characterized by the feature that a silicate-type hydrogel is introduced into the reactor in step a), where manufacture is done by generation from an aqueous water glass solution with the aid of at least one organic and/or inorganic acid via the intermediate of a silicic acid sol.
5. Process in accordance with one of Claims 2 to 4, characterized by the feature that IR opacifiers are added prior to or during gel manufacture.
6. Process in accordance with one of Claims 2 to 5, characterized by the feature that fibers are added prior to and/or during gel manufacture.
7. Process in accordance with at least one of the preceding claims, characterized by the feature that the hydrogel obtained in step a) is allowed to age before it undergoes surface modification in step b).

8. Process in accordance with at least one of the preceding claims, characterized by the feature that the hydrogel undergoes surface silylation in step b).

9. Process in accordance with Claim 8, characterized by the feature that the silylating agent is used in liquid form and/or in the form of a gas or vapor.

10. Process in accordance with Claim 8 or 9, characterized by the use of at least one silane of formula $R^1_{4-n}SiCl_n$ or $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$ with $n = 1$ to 4 as the silylating agents, in which R^1 and R^2 , independently signify a hydrogen atom or a nonreactive, organic, linear or branched, cyclic, saturated or unsaturated, aromatic or heteroaromatic residue.

11. Process in accordance with Claim 10, characterized by the use of trimethylchlorosilane as the silylating agent.

12. Process in accordance with Claim 8 or 9, characterized by the use of at least one disiloxane of formula I as the silylating agent



whereby the residues independently signify a hydrogen atom or a nonreactive, organic, linear or branched, cyclic, saturated or unsaturated, aromatic or heteroaromatic residue.

13. Process in accordance with Claim 12, characterized by the use of hexamethyldisiloxane as the silylating agent.

14. Process in accordance with at least one of the preceding claims, characterized by the feature that the agent for surface modification is generated shortly before and/or during surface modification, preferably by means of an acid.

15. Process in accordance with at least one of the preceding claims, characterized by the feature that surface modification is accelerated by means of a catalyst.

16. Process in accordance with at least one of the preceding claims, characterized by the feature that, in addition to the agent for surface modification, at least one carrier gas or carrier gas stream is used in step b).

17. Process in accordance with at least one of the preceding claims, characterized by the feature that part of the water in the pores of the hydrogel reacts with the agent used for surface modification to give a water-insoluble compound.

18. Process in accordance with at least one of the preceding claims, characterized by the feature that the outer surface of the hydrogel is dried prior to surface modification.

19. Process in accordance with at least one of the preceding claims, characterized by the feature that the surface-modified gel is washed with a protic or aprotic solvent prior to step c).

20. Process in accordance with at least one of the preceding claims, characterized by the feature that the surface-modified gel is washed with a silylating agent prior to step c).

21. Process in accordance with at least one of the preceding claims, characterized by the feature that the surface-modified gel is dried subcritically in step c).

22. Process in accordance with at least one of Claims 2 to 21, characterized by the feature that the gel obtained in step a) is reacted, prior to silylation, with a solution of an orthosilicate capable of undergoing polycondensation of formula $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$, preferably an alkyl orthosilicate and/or an aryl orthosilicate, in which $n = 2$ to 4, and R^1 and R^2 are independently hydrogen atoms, linear or branched C_1 - C_6 alkyl residues, cyclohexyl residues, or phenyl residues, or with an aqueous silicic acid solution.

23. Aerogels obtainable by a process in accordance with at least one of Claims 1 to 22, characterized by the feature that they are free of Si-OR groups.

24. Use of aerogels in accordance with Claim 23 as a thermal insulating material.

25. Process for the manufacture of organically-modified wet gels in which

- a) a hydrogel is introduced into a reactor, and
- b) the hydrogel obtained in step a) is surface-modified.

26. Wet gels obtainable by a process in accordance with Claim 25, characterized by the feature that they are free of Si-OR groups.

27. Use of wet gels in accordance with Claim 26 in chromatography, cosmetics, and pharmaceuticals.

Abstract

The present invention pertains to a process for the manufacture of organically-modified aerogels in which

- a) a hydrogel is introduced into a reactor,
- b) the hydrogel obtained in step a) is surface-modified, and
- c) the surface-modified gel obtained in step b) is dried,

and to a process for the manufacture of organically-modified wet gels, and also to the aerogels and the wet gels as such, along with their use.